

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Conservação e Restauro

Dissertação de Mestrado em Conservação e Restauro

Área de Especialização: Documentos Gráficos

DESINFESTAÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE PAPEL

UTILIZANDO O CALOR SOLAR:

ESTUDO DOS SEUS EFEITOS EM ESTUFA E APLICAÇÃO SOB
DIFERENTES CONDIÇÕES CLIMATÉRICAS

Aluna: Margarida Isabel da Silva Ramos Lima

Orientação: Dra. Conceição Casanova (Instituto de Investigação Científica Tropical)

Co-orientação: Dra. Sílvia Sequeira (Instituto de Investigação Científica Tropical)

5 Junho 2009

Índice:

Resumo	2
Introdução.....	3
Papel	4
Efeitos das Temperaturas Elevadas no Papel.....	5
Princípio Utilizado nas Estufas.....	6
Montagem da Estufa de Desinfestação e Custos Envolvidos.....	7
Temperaturas Máximas Atingidas no Interior e Exterior da Estufa de Desinfestação Sob Diferentes Condições Climatéricas na Zona de Lisboa	8
Análise dos Efeitos Secundários no Papel Causados Pelo Tratamento em Estudo	11
Medição do Peso.....	13
Ensaio de Tracção.....	16
Medição da Cor	21
Medição do pH	28
Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Electrónica	30
Conclusões.....	31
Bibliografia.....	34
Anexos.....	37

Desinfestação de Diferentes Tipos de Papel Utilizando o Calor Solar: Estudo dos Seus Efeitos Secundários e Aplicação sob Diferentes Condições Climatéricas

Lima, M.^a, Sequeira, S.^b, Casanova, C.^b,

^aDepartamento de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, Portugal, margarida.isr@gmail.com

^bInstituto de Investigação Científica Tropical – Rua da Junqueira, 86-1º, 1300-344 Lisboa, Portugal

Resumo

Uma das formas de desinfestação de insectos é através da utilização de tratamentos térmicos. Os tratamentos térmicos que utilizam temperaturas elevadas para a erradicação de insectos podem ser realizados numa estufa, utilizando a radiação solar como fonte de calor. Esta alternativa apresenta-se como uma opção mais económica e inócua para o ambiente.

Este trabalho consistiu na construção de uma estrutura para desinfestação de insectos utilizando o calor solar, e verificação da sua capacidade de obter as temperaturas exigidas para a eliminação de insectos durante um determinado período de tempo, e no estudo dos efeitos secundários que este tratamento poderá provocar em diferentes tipos de papel. Também foi efectuado um cálculo das despesas envolvidas na construção da estrutura da estufa de desinfestação.

O estudo das temperaturas obtidas no interior da estufa foi efectuado sob diferentes condições climatéricas na área de Lisboa. O registo de temperatura e humidade relativa foi realizado dentro e fora de caixas contendo volumes de jornal colocadas no interior da estufa. Os resultados obtidos demonstraram que as temperaturas requeridas para eliminar os insectos só foram atingidas durante os dias mais quentes (em dias em que a temperatura exterior ascendeu aos 30°C), no interior da caixa que continha menor quantidade de papel e que estava mais próxima do topo da estufa.

O estudo dos efeitos secundários foi efectuado em quatro tipos de amostras de papel: offset, jornal, filtro e de trapo (do século XVIII). As amostras foram sujeitas a um tratamento de simulação em estufa laboratorial que consistiu na sua exposição a 60°C durante 1, 3 e 6 horas. Durante o tratamento de simulação metade das amostras foram colocadas no interior de embalagens de polietileno. As suas propriedades físicas e químicas, antes e após o tratamento simulador, foram avaliadas através das seguintes análises: medição de pH, espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica, colorimetria (parâmetros CIELab), ensaios de tracção e medição do peso. Estas análises foram repetidas nas amostras tratadas na estufa de laboratório após 5 a 6 meses da conclusão do tratamento simulador.

Os resultados das análises físicas e químicas das amostras demonstraram que não se assinalaram alterações entre os valores antes e após o tratamento simulador.

Introdução

Os insectos são um dos factores principais de destruição de objectos e colecções museológicas constituídas por materiais orgânicos. Objectos constituídos por papel, como é o caso dos documentos e das obras de arte sobre papel, são potenciais alvos destes ataques [1].

As pestes de insectos podem ser eliminadas através da aplicação de métodos de desinfestação, entre os quais a fumigação, os pesticidas, a anóxia e os tratamentos térmicos [2].

Os tratamentos térmicos com temperaturas elevadas já são usados desde o início do século XX como métodos de desinfestação de insectos em armazéns de cereais e moinhos [3 e 4]. Estes tratamentos baseiam-se na exposição dos objectos a temperaturas elevadas durante um determinado intervalo de tempo para a eliminação dos insectos. O aumento da temperatura ambiente acelera o metabolismo do insecto e, conseqüentemente, aumenta a sua respiração [5-8]. O arrefecimento corporal é efectuado através da evaporação da água corporal. Um aumento sucessivo da temperatura pode levar o insecto a perder mais água que aquela que produz, o que conduz à sua desidratação [5-8]. Quando a temperatura se eleva a um ponto letal para o insecto, podem ocorrer vários fenómenos, provavelmente responsáveis pela sua morte, tais como a desidratação e o desequilíbrio do metabolismo [5-8]. Neste último caso, o aumento da temperatura provavelmente resultará na acumulação produtos metabólicos, pois a sua formação verifica-se mais rápida que a sua remoção, conduzindo à sua morte [8].

Convencionalmente estes tratamentos são realizados no interior de uma câmara, utilizando uma fonte eléctrica para a produção de aquecimento [9 e 10]. Uma forma alternativa para a execução deste tratamento é através da utilização de uma estufa na qual é utilizada a radiação solar como fonte de calor [11-15]. Este sistema apresenta vantagens comparativamente com os métodos usuais de desinfestação (anóxia e pesticidas) e com o tratamento térmico convencional, visto utilizar uma fonte de energia natural para a obtenção de temperaturas elevadas, não utilizar produtos tóxicos e da estrutura da estufa poder ser elaborada com materiais de baixo custo, resultando numa opção económica, ecológica e menos demorada (relativamente à anóxia) para a eliminação de insectos [10-15].

As temperaturas máximas para eliminar a maioria das espécies de insectos museológicos apresentam uma relação directa com o tempo de exposição à mesma. Mediante a literatura, para que este tratamento seja eficaz, é necessária uma exposição de 55 a 60°C durante uma hora [10-12] ou uma exposição de uma a três horas a 52°C [9, 16 e 17]. Uma vez que este tratamento térmico utiliza a radiação solar para gerar calor, as temperaturas atingidas no interior da estufa estão dependentes das condições climáticas exteriores. De modo a verificar a viabilidade deste tratamento na zona de Lisboa, foi necessário efectuar o estudo das

condições climatéricas ideais, para a obtenção da temperatura exigida durante o período de tempo requerido.

Neste método de desinfestação, a temperatura elevada é o factor que elimina os insectos. Contudo, o calor é considerado um dos maiores catalizadores das reacções de degradação nos objectos museológicos, em particular para os que são compostos por materiais orgânicos [18 e 19]. Assim, sendo o papel um material orgânico, correrá o risco de sofrer alterações nas suas propriedades químicas e físicas quando sujeito a temperaturas elevadas.

Considerou-se então prudente averiguar os efeitos que este tipo de tratamento poderá causar em diferentes tipos de papel, analisando as suas propriedades químicas e físicas antes e após serem submetidos ao tratamento, de modo a verificar a sua perigosidade. Estas análises foram repetidas cinco a seis meses após a conclusão deste tratamento, com o objectivo de se avaliar as consequências do mesmo a longo prazo.

Papel

O papel é um material composto essencialmente por fibras vegetais e aditivos funcionais [20-22].

As fibras quimicamente são constituídas por celulose, hemicelulose e lenhina. A celulose é o composto que se encontra em maior quantidade tratando-se de um polímero linear de glucose [22 e 23]. As ligações entre as fibras devem-se essencialmente à atracção entre as moléculas de celulose, que por sua vez formam pontes de hidrogénio entre si [21 e 22]. A lenhina é normalmente removida no fabrico do papel por possuir cor castanha; por interferir na ligação entre as fibras, tornando o papel mais quebradiço e pelo facto da sua foto-oxidação levar à formação de espécies que amarelecem ou descoloram o papel. A hemicelulose é um polímero composto por açúcares que é facilmente hidrolisado em meio ácido [21 e 22].

Os aditivos funcionais dividem-se em várias funções e são adicionados durante a formação do papel, de modo a lhe atribuir determinadas propriedades e facilitar a sua produção. Os principais são a encolagem, as cargas, os branqueadores e reservas alcalinas [20-24].

Existem diversos tipos de papel, que divergem consoante a sua composição e/ou fabrico. O comportamento físico e químico do papel irá depender das suas características.

O papel de produção manual é fabricado a partir de fibras de trapo (algodão, linho, cânhamo, etc), as encolagens geralmente são de amido ou gelatina animal e as fibras não têm uma direcção preferencial. A matéria-prima, os aditivos funcionais e o modo de fabrico do papel difere segundo a época e o local onde foi produzido [20, 24-26].

A partir do século XIX o papel começou a ser processado de forma mecânica, utilizando como matéria-prima pasta de madeira. Este tipo de papel pode ser produzido a partir de pastas químicas ou mecânicas, e as fibras passam a apresentar uma direcção preferencial, à qual se deve ao movimento de tracção durante a produção. Os tipos e quantidades de aditivos funcionais variam consoante o género de papel e o seu fabricante [20-22].

Efeitos das Temperaturas Elevadas no Papel

O envelhecimento natural do papel resulta de diversas reacções de degradação, que se desenvolvem consoante a sua composição e a factores externos a que foi sujeito. A degradação química do papel desenvolve-se essencialmente através de mecanismos de oxidação, fotólise, hidrólise ácida e termólise [23]. Estes mecanismos, ao longo do tempo, provocam alterações nas propriedades físicas e químicas do papel. A degradação resulta essencialmente na quebra das ligações da celulose, na formação de espécies ácidas e compostos cromóforos, podendo verificar-se quimicamente através da alteração do pH e fisicamente pela diminuição da resistência mecânica e pela alteração da cor [23, 26-31]. O tipo e a intensidade das reacções de degradação vão depender do tipo de matéria-prima; do modo de fabrico; na gramagem; género e quantidade de aditivos funcionais, nomeadamente as reservas alcalinas e a encolagem; quantidade de lenhina e impurezas presentes e factores a que esteve exposto [23, 27, 32 e 33].

O aumento da temperatura tem um efeito catalizador sobre os mecanismos de degradação do papel [18, 23, 27]. O calor pode fornecer a energia de activação necessária para se iniciarem reacções de degradação a partir da presença de partículas metálicas e impurezas no papel, que por sua vez levam à formação radicais livres [18, 23, 27]. Em particular nos papéis mais antigos, as reacções de degradação já iniciadas são aceleradas quando expostas a temperaturas elevadas, levando a um envelhecimento precoce do papel [26, 32].

De modo a se obter uma compreensão mais abrangente sobre os efeitos secundários que este tipo de tratamento pode provocar no papel, efectuaram-se análises químicas e físicas a amostras de papel, antes e após serem expostas a um tratamento de calor.

Devido à vasta variedade de tipos de papel, que divergem tanto em composição como em fabrico, houve a necessidade de observar o comportamento de diferentes tipos de papel face a este tratamento. Os papéis seleccionados para este estudo foram: o offset, sendo o papel mais utilizado na actualidade; do século XVIII por ser um papel envelhecido e de fabrico manual; o de filtro por possuir menos impurezas e o jornal, pois é de fraca qualidade (tabela 1).

Tabela 1 - Características dos papéis em estudo.

Tipo de Papel	Data	Matéria-Prima	Lenhina
Antigo, Fabrico Manual	Século XVIII	Trapo: algodão, linho (?), cânhamo (?), etc.	Baixo teor de lenhina visto ser composto por fibras de plantas herbáceas [30].
Jornal, Fabrico Mecânico	2008	Jornais e revistas	Como é produzido a partir de pasta mecânica, a lenhina residual não é removida [21e 22].
Papel Offset Navigator Colour Documents 120 gm ⁻² , Fabrico Mecânico	2008	Eucalipto	Baixo teor de lenhina visto o papel ser submetido a um tratamento químico que tem como fim a remoção da lenhina residual [21e 22].
Filtro, Fabrico Mecânico	2008	Algodão	Baixo teor de lenhina pois é composto na sua maioria por línteres de algodão [30]

Princípio Utilizado nas Estufas

A estufa para desinfestação de insectos foi construída seguindo o princípio do efeito de estufa como forma de aquisição de calor. O efeito de estufa consiste na acumulação de calor dentro de uma estrutura revestida por um filme de plástico ou vidro transparente, que permite que a radiação solar (Vis, UV, IV) penetre para o interior da mesma, impedindo a perda de calor solar através da convecção do exterior [13, 34 e 35]. De forma a proteger os objectos da radiação UV e para uniformizar o calor do interior da mesma, a instalação é coberta primeiro por um revestimento preto e depois por um revestimento transparente, distanciados por aproximadamente 10 cm [34]. Toda a radiação solar que atravessa o revestimento transparente é absorvida e convertida em calor pelo revestimento preto. O calor é acumulado no interior da estufa permitindo o aumento da temperatura (figura 1) [13, 34 e 35].

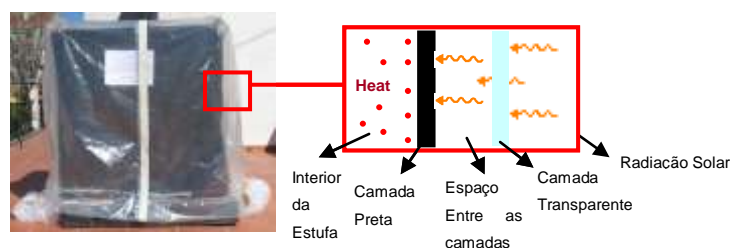


Figura 1 - Esquema do efeito de estufa.

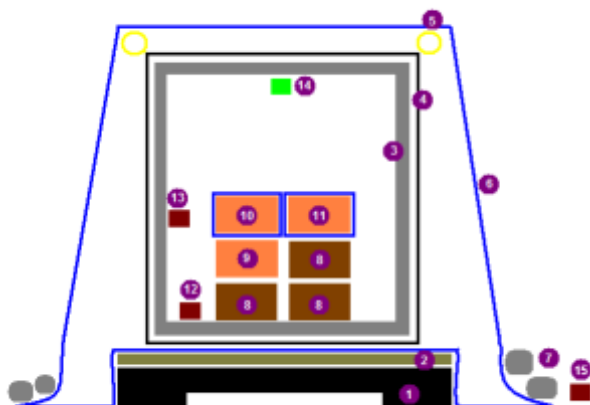
Montagem da Estufa de Desinfestação e Custos Envolvidos

A construção da estufa foi efectuada com materiais pouco dispendiosos, resistentes a temperaturas elevadas ($> 75\text{ }^{\circ}\text{C}$) e inócuos.

Toda a construção foi assente sobre uma palete de polipropileno com o objectivo de a elevar, evitando o seu arrefecimento através do solo. Esta palete foi coberta por cartões que funcionam como isoladores do calor. Como estrutura foram utilizados tubos e conexões de policloreto de vinilo (PVC), que para além de serem leves e proporcionarem um sistema desmontável, são relativamente estáveis ao calor, pois quando expostos a temperaturas elevadas, libertam cloreto de hidrogénio mas a uma velocidade demasiado lenta para prejudicar os objectos [36]. Para os revestimentos preto e transparente, utilizam-se lençóis de polietileno (PE), que é um material quimicamente inerte e adequado para o efeito de estufa [36 e 37]. O revestimento preto foi fixado à estrutura com fita-cola, e utilizou-se fita adesiva de velcro como fecho para a câmara. Nos vértices superiores da câmara foram colocadas bolhas de plástico com ar, para proporcionar espaço entre o revestimento preto e o transparente. O revestimento transparente envolveu a estrutura na sua totalidade, foi selado no topo com fita-cola, e nas faces laterais foi preso com pedras de modo a não permitir a entrada de ar no sistema (figuras 2 e 3 e anexos 1-10 páginas 37 e 38).

Com o objectivo de registar as temperaturas durante o tratamento, foram colocados em diferentes locais no interior e no exterior da estufa vários termohigrómetros com armazenamento electrónico de dados Tinyview® e Rotronic®. No interior da estufa foram colocadas seis caixas, em que apenas três continham jornais e termohigrómetros, tendo as restantes somente a função de as elevar para ficarem mais próximas do tecto da estufa (figuras 2 e 3).

O custo total da construção da estufa de desinfestação, com a excepção do equipamento electrónico, não ultrapassou os 130 €. Este custo é um investimento inicial, pois a estrutura é reutilizável permitindo posteriores tratamentos a custo zero.



(2)



(3)

Figuras 2 e 3 – (2) Esquema da Estufa de desinfestação. (3) Vista de frente da estufa de desinfestação utilizada neste estudo.

Legenda da figura 2:

- 1 – Palete de polipropileno (110 x 110 x 14,5 cm)
- 2 – Cartão (3 camadas)
- 3 – Estrutura em tubos de Policloreto de Vinilo (105 x 83 x 110 cm)
- 4 – Lençol de Polietileno preto
- 5 – Bolhas de plástico para criar espaço entre o lençol preto e o transparente
- 6 – Lençol de Polietileno transparente
- 7 – Pedras como peso
- 8 – Caixas de cartão vazias para elevar as caixas 9, 10 e 11
- 9 – Caixa de cartão cheia de jornal contendo um termohigrómetro com armazenamento electrónico dados
- 10 – Caixa de cartão cheia de jornal contendo um termohigrómetro com armazenamento electrónico de dados no interior de uma embalagem Polietileno transparente
- 11 - Caixa de cartão contendo 10 jornais e um termohigrómetro com armazenamento electrónico de dados no interior de uma embalagem Polietileno transparente
- 12 –Termohigrómetro com armazenamento electrónico de dados
- 13 - Termohigrómetro com armazenamento electrónico de dados
- 14 – Termohigrómetro
- 15 - Termohigrómetro com armazenamento electrónico de dados

Temperaturas Máximas Atingidas no Interior e Exterior da Estufa de Desinfestação Sob Diferentes Condições Climáticas na Zona de Lisboa

O estudo das temperaturas atingidas na estufa de desinfestação foi efectuado nos meses de Abril, Junho, Julho, Agosto e Setembro, com a finalidade de estimar os valores máximos no interior e exterior da mesma sob diferentes condições climáticas, na zona de Lisboa no Arquivo Histórico Ultramarino. As temperaturas e as humidades relativas (HR) foram medidas em três diferentes caixas de cartão colocadas no interior da estufa: uma cheia de jornal, uma cheia de jornal colocada numa embalagem de PE transparente selada e uma contendo apenas dez jornais envolvida por uma embalagem transparente de PE selada. Inicialmente, o objectivo

consistiu em registar as temperaturas no meio de maços de papel e avaliar o efeito da utilização de uma embalagem de PE como medida preventiva da perda do conteúdo de humidade do papel (assunto desenvolvido no capítulo da medição do peso na página 11). Nos primeiros quatro meses do procedimento apenas foram registadas as temperaturas das caixas cheias de jornal mas, visto não se atingirem as temperaturas requeridas, durante o mês de Setembro o tratamento foi aplicado também a uma caixa contendo apenas dez jornais envolvida numa embalagem de PE. Além disso todas as caixas foram colocadas em cima de caixas de cartão vazias, com o objectivo de as aproximar do tecto da estufa, onde as temperaturas são mais elevadas.

Os valores de HR no interior de todas as caixas em estudo estão apresentados nos anexos 11-13 das páginas 39. Como se pode observar nos anexos 11 e 12 da página 39, não se verificaram flutuações de HR significativas comparando os resultados entre as caixas cheias de jornal com e sem embalagem. Aparentemente este facto leva-nos a deduzir que a utilização de embalagem é desnecessária mas, visto a HR ter sido medida no centro dos maços, iremos ter uma perda de HR mais lenta do que nos fólios exteriores. Estes últimos provavelmente apresentariam uma HR inferior. Os valores de HR na caixa contendo dez jornais envolvida numa embalagem (anexos 13-15 das páginas 39 e 40) apresentaram-se, em alguns dos dias do tratamento, constantes e noutros com flutuações provocadas por variações de temperatura. Este facto pode ser observado no anexo 14 da página 40, onde o aumento da temperatura provocou diminuição na HR e vice-versa. Estas flutuações verificam-se neste caso pois a caixa com dez jornais apresenta um menor volume de papel que, como consequência, fica sujeito a uma maior influência das oscilações da HR e da temperatura verificadas no ar circundante. No anexo 15 da página 40, visto a temperatura se apresentar relativamente constante, as flutuações da HR não se manifestaram de forma significativa.

As temperaturas registadas no exterior da estufa foram posteriormente comparadas com as apresentadas no *website* www.weather.com.

Na tabela 2 e 3 e nos anexos 16-18 nas páginas 41 e 42, todas as temperaturas máximas registadas estão apresentadas.

Tabela 2 - Temperaturas máximas registadas no interior e exterior da estufa de desinfestação.

Dias	Temperaturas Máximas (°C)
------	---------------------------

	Exterior www.weather.com	Termohigró metro no Exterior	Termohigró metro na Caixa Cheia de Jornal	Termohigómetro na Caixa Cheia de Jornal Embalada	Termohigró metro na Caixa Embalada Contendo 10 Jornais
04-04-2008	28	38.5	41	41	-
24-04-2008	25	37.5	37	33.9	-
12-06-2008	31	50.5	45.4	47.2	-
15-07-2008	34	47.9	43.1	42	-
05-08-2008	28	43.1	44.2	47.9	-
08-09-2008	26	46.6	-	-	55.4
09-09-2008	27	45.4	-	-	55.6
10-09-2008	29	50.5	37.5	47.4	60
11-09-2008	24	42.6	-	-	57.9
12-09-2008	21	41.5	-	-	55.7

Tabela 3 – Resultado das condições requeridas para eliminar insectos segundo a literatura no interior da caixa contendo 10 jornais.

Dias	Período de Tempo com Temperaturas > 52°C ou 60°C no Interior da Caixa Embalada Contendo 10 Jornais
08-09-2008	3:45h → T > 52°C
10-09-2008	5:10h → T > 52°C 1h → T = 60°C
11-09-2008	2:10h → T > 52°C
12-09-2008	3:55h → T > 52°C

Nesta experiência esperavam-se obter valores de temperatura no interior das caixas cheias de jornal superiores ao exterior mas, como podemos observar na tabela 2, tal não se sucede. As razões que podem ser responsáveis pelo acontecido são o facto de estas caixas se encontrarem muito afastadas do topo da estufa, onde as temperaturas se verificam mais elevadas, e do facto de possuírem demasiado conteúdo de jornal, o que dificulta o aumento da temperatura na zona mais central da resma de jornal. A caixa contendo 10 jornais foi a única que apresentou temperaturas superiores às do exterior, pois era a que se encontrava mais próxima do tecto da estufa e possuía um maior volume de ar (anexo 9 da página 38). Os valores de temperatura registados pelo termohigrómetro colocado no exterior da estufa de desinfestação foram extremamente elevadas (50°C) (tabela 2). Esta ocorrência, provavelmente deveu-se ao facto do termohigrómetro ter sido exposto directamente ao sol, provocando o aquecimento do equipamento.

Segundo a observação dos anexos 16 e 17 das páginas 41, averiguamos que nas caixas cheias de jornal, o aumento temperatura é constante desde o início do tratamento (horas), atingindo-se o valor máximo por volta das 17 horas, a partir do qual começa a descer. No anexo 18 da página 42 podemos observar que as temperaturas da caixa com apenas dez

jornais são atingidas mais cedo. Visto esta última possuir menor conteúdo de papel, o efeito de inércia térmica já não se manifesta de forma tão visível.

Comparando as temperaturas registadas no termohigrómetro com as do *website*, verifica-se que os valores não apresentam correlação, talvez por as indicadas no *website* serem medidas num ponto diferente em Lisboa. Por outro lado, as temperaturas do exterior registadas no termohigrómetro apresentam uma correlação com as temperaturas registadas no interior de uma caixa vazia no interior da estufa durante o mês de Setembro, demonstrando que quanto mais elevadas forem as temperaturas do exterior, mais elevadas serão as temperaturas na caixa vazia colocada no interior da estufa de desinfestação.

As temperaturas no interior da estufa podem ser previstas através da equação da apresentada na figura 4, onde x é o valor máximo da temperatura do exterior e y é o valor da temperatura máxima do interior.

As temperaturas requeridas para eliminar insectos, como já se referiu anteriormente, seriam de 52°C durante uma a três horas ou 60°C durante uma hora. Estas temperaturas, como se pode observar nas tabelas 2 e 3, só se verificaram nos dias mais quentes de decurso do tratamento, no interior da caixa que continha dez jornais e que estava mais próxima do tecto da estufa. No dia mais quente registou-se no interior da caixa com apenas dez jornais um período de cinco horas e dez minutos com temperaturas superiores a 52°C, e uma hora com 60°C. Este fenómeno confirma o facto de menores quantidades de papel não necessitarem de temperaturas exteriores tão elevadas para atingirem as temperaturas requeridas e, ao serem colocadas mais próximo do tecto da estufa, onde a temperatura se verifica mais elevada, proporciona o aumento da temperatura no papel atingindo-se as temperaturas desejadas.

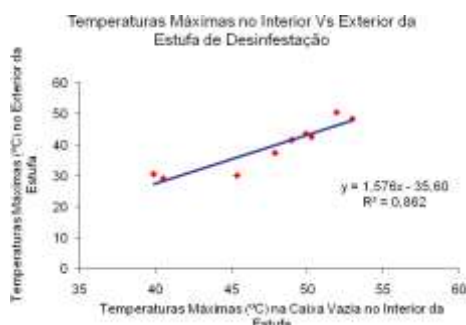


Figura 4 – Equação da correlação entre as temperaturas máximas atingidas no exterior e na caixa vazia colocada no interior da estufa de desinfestação registadas no termohigrómetro no mês de Setembro.

Análise dos Efeitos Secundários no Papel Causados Pelo Tratamento em Estudo

Visto as condições do interior da estufa de desinfestação dependerem das condições ambientais e estas não serem controláveis, achou-se prudente efectuar um tratamento simulador das condições pretendidas numa estufa de laboratório, pois seria difícil conseguir resultados reproduzíveis na estufa de desinfestação.

Sabendo-se os efeitos secundários da temperatura no papel, e uma vez que o método da estufa de desinfestação depende das condições ambientais, os valores e os intervalos de tempo a que o papel irá estar exposto a essas temperaturas não são inteiramente controláveis. Assim considerou-se que seria prudente avaliar os efeitos secundários em papéis quando submetidos a uma exposição de temperaturas elevadas mais prolongada que a requerida (3 a 6 horas).

A simulação do tratamento da estufa de desinfestação consistiu na exposição de amostras dos diferentes papéis em estudo a 60°C durante 1, 3 e 6 horas, estando colocadas ou não no interior de embalagens de PE (figura 5 e anexo 19 na página 42). Para a simulação do tratamento térmico foi seleccionada a temperatura de 60°C, visto ser a temperatura requerida mais elevada, e por conseguinte a que representa um risco maior para a degradação dos objectos em papel. As embalagens têm a função de ajudar a manter o teor humidade dos papéis, o que pode atenuar os efeitos negativos do tratamento.

No dia anterior ao tratamento, as amostras permaneceram numa sala de climatização, a uma temperatura de 24 °C e a uma humidade relativa de 43% constantes.

Antes de se realizar o tratamento, colocaram-se as amostras nas suas respectivas embalagens, e selaram-se as embalagens com fita adesiva de modo a evitar qualquer fuga de ar (anexo 19 na página 36). Colocaram-se as amostras de cada um dos papéis em estudo com e sem embalagem, em recipientes diferentes correspondentes a cada período de tempo de tratamento (1, 3 e 6 horas). Estes recipientes foram colocados numa estufa de laboratório TEQ®, que se encontrava a uma temperatura constante de 60°C (anexo 20 na página 42). As amostras foram retiradas da estufa de laboratório ao fim de cada período de tempo correspondente, e colocadas novamente na sala de climatização. Todas as amostras permaneceram na sala de climatização até à data das análises.

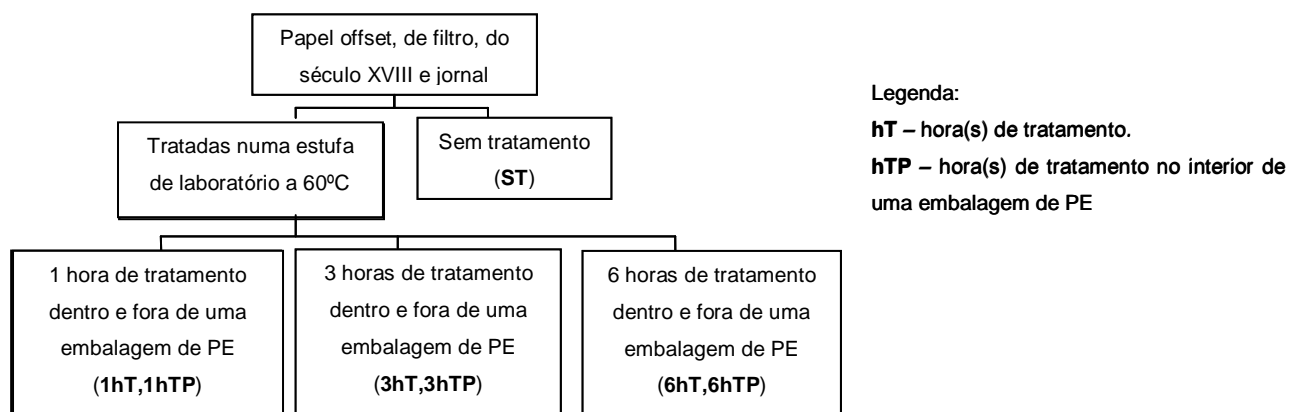


Figura 5 – Esquema do tratamento de simulação das condições do interior da estufa de desinfestação.

Medição do Peso

Os materiais orgânicos são compostos por uma percentagem de água, que pode variar consoante a alteração das condições circundantes de temperatura e humidade relativa [11].

O papel é um material orgânico que se comporta de forma higroscópica, ou seja, o seu teor de água vai modificar com a alteração dos valores da humidade relativa circundante [22]. Objectos higroscópicos, quando submetidos a temperaturas elevadas, libertam água da sua composição, até atingirem um equilíbrio com a humidade relativa do ar [19].

Tendo em conta o referido, foi necessário pesar as amostras antes e após serem submetidas ao tratamento de simulação, de modo a analisar a sua perda e recuperação do teor de água.

Todas as amostras foram fechadas numas caixas com tampa e pesadas numa balança de precisão Mettler® H31AR (anexos 21 e 22 na página 43). Para cada das amostras apenas se utilizou um replicado. As caixas foram igualmente pesadas.

As caixas com as respectivas amostras foram colocadas destapadas na estufa de laboratório, no interior e no exterior de uma embalagem, e submetidas ao tratamento de simulação.

No final de cada período do tratamento, as respectivas caixas foram imediatamente tapadas e pesadas. Após a pesagem foram colocadas na sala de climatização destapadas, de forma a recuperarem o teor de humidade num ambiente controlado.

Novas pesagens foram efectuadas após 1,2, 3 e 25 horas. As caixas eram tapadas antes de serem retiradas da sala de climatização.

Os resultados da perda e recuperação do teor de água das amostras, após serem submetidas ao tratamento de simulação, estão apresentados nas figuras 6 - 17 e nas tabelas 4-7.

Papel Offset

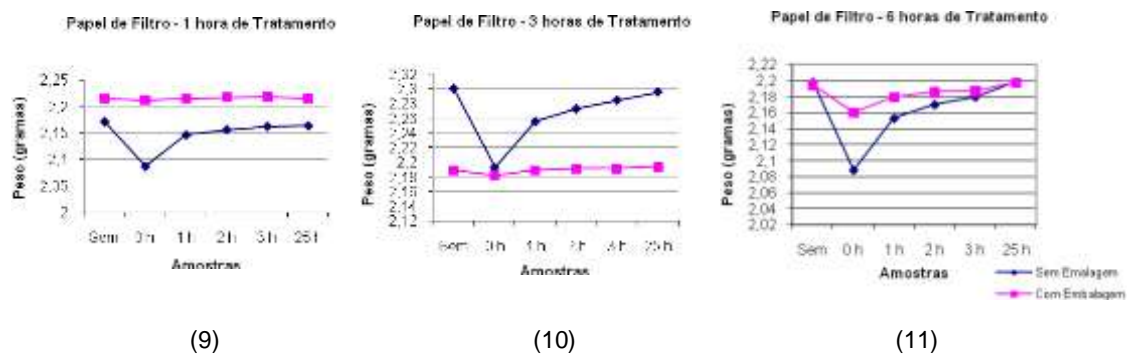


Figuras 6, 7 e 8 – Peso das amostras de papel offset (6) antes e após uma hora de tratamento no interior e exterior de uma embalagem, (7) antes e após três horas de tratamento no interior e exterior de uma embalagem e (8) antes e após seis horas de tratamento no interior e exterior de uma embalagem.

Tabela 4 - Perda e recuperação de água das amostras do papel offset após o tratamento de simulação.

Offset	Perda de Peso (%) Imediatamente após ao tratamento	Ganho de Peso (%) Após 1 hora	Ganho de Peso (%) Após 2 horas	Ganho de Peso (%) Após 3 horas	Ganho de Peso (%) Após 25 horas	Total de Peso Recuperado (%)
1hT	3,21	2,52	0,25	0,15	-0,011	2,91
1hTP	0,088	0,071	0,049	0,038	0,033	0,19
3hT	3,81	2,83	0,74	0,14	0,12	3,83
3hTP	0,40	0,42	0,044	0,049	0,0055	0,52
6hT	4,12	3,21	0,45	0,11	0,48	4,25
6hTP	1,30	1,0	0,20	-0,027	0,41	1,58

Papel de Filtro

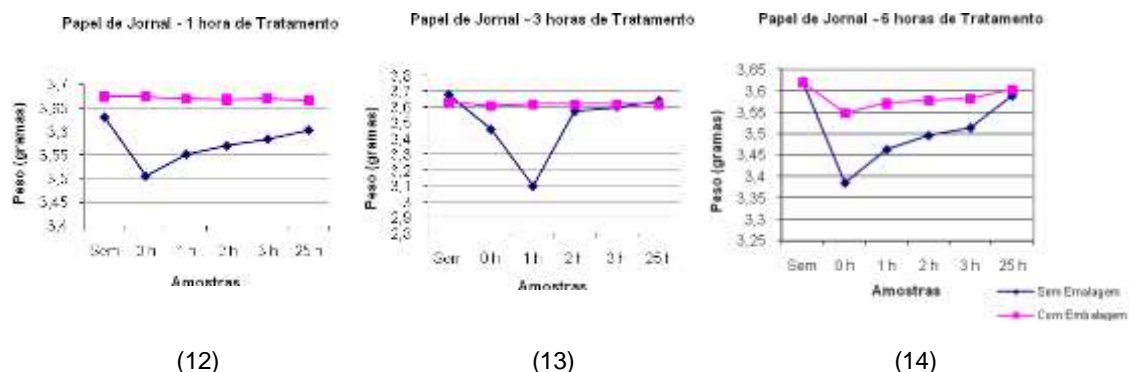


Figuras 9, 10 e 11 – Peso das amostras de papel de filtro (9) antes e após uma hora de tratamento no interior e exterior de uma embalagem, (10) antes e após três horas de tratamento no interior e exterior de uma embalagem e (11) antes e após seis horas de tratamento no interior e exterior de uma embalagem.

Tabela 5 - Perda e recuperação de água das amostras do papel de filtro após o tratamento de simulação.

Filtro	Perda de Peso (%) Imediatamente Após ao Tratamento	Ganho de Peso (%) Após 1 hora	Ganho de Peso (%) Após 2 horas	Ganho de Peso (%) Após 3 horas	Ganho de Peso (%) Após 25 horas	Total de Peso Recuperado (%)
1hT	3,86	2,72	0,46	0,29	0,051	3,52
1hTP	0,12	0,13	0,081	0,068	-0,13	0,15
3hT	4,68	2,73	0,75	0,52	0,49	4,48
3hTP	0,33	0,32	0,13	0,0091	0,087	0,55
6hT	5	2,96	0,78	0,43	0,86	5,03
6hTP	1,54	0,87	0,28	0,046	0,47	1,67

Papel de Jornal



Figuras 12, 13 e 14 – Peso das amostras de papel de jornal (12) antes e após uma hora de tratamento no interior e exterior de uma embalagem, (13) antes e após três horas de tratamento no interior e exterior de uma embalagem e (14) antes e após seis horas de tratamento no interior e exterior de uma embalagem.

Tabela 6 - Perda e recuperação de água das amostras do papel de jornal após o tratamento de simulação.

Jornal	Perda de Peso (%) Imediatamente Após o Tratamento	Ganho de Peso (%) Após 1 hora	Ganho de Peso (%) Após 2 horas	Ganho de Peso (%) Após 3 horas	Ganho de Peso (%) Após 25 horas	Total de Peso Recuperado (%)
1hT	3,42	1,27	0,50	0,39	0,52	2,67
1hTP	-0,022	-0,13	-0,035	0,041	-0,12	-0,25
3hT	5,98	-9,74	12,88	0,72	1,05	4,92
3hTP	0,60	0,29	0,028	0,041	-0,063	0,29
6hT	6,56	2,15	0,90	0,51	2,05	5,61
6hTP	1,97	0,61	0,19	0,12	0,59	1,51

Papel do Século XVIII



Figuras 15, 16 e 17 – Peso das amostras de papel do século XVIII (15) antes e após uma hora de tratamento no interior e exterior de uma embalagem, (16) antes e após três horas de tratamento no interior e exterior de uma embalagem e (17) antes e após seis horas de tratamento no interior e exterior de uma embalagem.

Tabela 7 - Perda e recuperação de água das amostras do papel do século XVIII após o tratamento de simulação.

Século XVIII	Perda de Peso (%) Imediatamente Após o Tratamento	Ganho de Peso (%) Após 1 hora	Ganho de Peso (%) Após 2 horas	Ganho de Peso (%) Após 3 horas	Ganho de Peso (%) Após 25 horas	Total de Peso Recuperado (%)
1hT	3,57	2,35732	0,37	0,27	0,15	3,15
1hTP	0,036	0,025414	0,010	0,081	-0,14	-0,025
3hT	4,43	2,584071	0,79	0,41	0,23	4,02
3hTP	0,38	0,348071	0,089	0,0094	0,13	0,57
6hT	4,73	2,650554	0,87	0,35	0,69	4,56
6hTP	1,81	1,12	0,16	0,011	0,39	1,69

Pela observação das figuras 6 - 17, podemos verificar que a exposição de 6 horas a 60°C foi a que provocou maior perda do teor de água, tanto entre as amostras no interior como entre as no exterior da embalagem. Comparando os resultados das amostras com e sem embalagem, averigua-se que a utilização da embalagem preveniu na maioria a perda de água (tabelas 4-7). As amostras onde se verificou maior perda de peso foram as de jornal, observando-se uma perda de 6,56% no tratamento de seis horas sem embalagem, e uma perda de 1,97% no tratamento de seis horas no interior da embalagem o que poderá estar relacionado com a sua higroscopicidade. Todas as amostras recuperaram quase na sua totalidade o seu peso inicial ao fim de 25 horas após a conclusão do tratamento (figuras 6 - 17 e tabelas 3-6).

Ensaio de Tracção

Os papéis possuem um comportamento mecânico que está relacionado com as características estruturais que apresentam, tais como a gramagem, o tipo de encolagem e fibras, materiais de revestimento, pigmentos, direcção das fibras, entre outros [21].

A análise dos efeitos secundários do tratamento nas propriedades mecânicas dos papéis, antes e uma semana após serem submetidas ao tratamento de simulação das condições da estufa de desinfestação, efectuou-se através da realização de ensaios de tracção. Os ensaios foram novamente efectuados nas amostras tratadas após cinco meses da conclusão do tratamento.

Este método determina a força necessária para romper que a amostra de papel, denominada por carga máxima. A partir dos resultados dos ensaios calculou-se a carga de ruptura (equação 1) que significa na realidade a carga de ruptura por unidade de largura. Posteriormente calculou-se o índice de tracção (equação 2), que consiste na correcção da carga de ruptura com a gramagem (equação 3).

Equação 1:

$$\text{Carga de Ruptura} = (\text{Força de ruptura} / \text{largura (mm)}) \times 1000 = \text{N/m}$$

Equação 2:

$$\text{Índice de Tracção (It)} = \text{Carga de ruptura} / \text{gramagem (g)} = ((\text{N/m}) / (\text{g} / \text{m}^2)) = \text{Nm} / \text{g}$$

Equação 3:

$$\text{Gramagem} = \text{g} / \text{m}^2$$

Os valores do Índice de Tracção (IT) permitem ter uma melhor percepção sobre as características do papel, pois fornece a relação entre a força necessária para romper o espécime com a sua gramagem. Esta propriedade possibilita comparar o comportamento de papéis da mesma categoria mas com gramagens diferentes, sendo os que apresentam maior valor, os que possuem uma estrutura mais resistente [21].

O equipamento utilizado foi um dinamómetro Adamel LHomargy® Dy30 com célula de carga 1 kN. As condições dos ensaios de tracção são: velocidade de 15,0 mm/min, ruptura de 5 % de força máxima e uma distância entre as garras de 100 mm. Os ensaios foram efectuados em dez amostras de cada espécime, onde cada amostra possuía 14 mm de largura e 165 mm de comprimento. Visto necessitar-se de uma quantidade significativa de amostras para cada um dos ensaios, utilizaram-se folhas individuais em cada um dos casos. O método experimental foi seguido segundo a norma TAPPI T 494 om-01 Tensile Properties of Paper and Paperboard (Using Constant Rate of Elongation Apparatus) [38].

Os resultados do IT das amostras antes e após cinco meses da conclusão do tratamento simulador apresentam-se nas figuras 18 e 19 e nas tabelas 8, 10, 12 e 14. Inicialmente não se julgou necessário repetir os ensaios nas amostras sem tratamento (ST) após cinco meses do tratamento, tendo-se utilizado os mesmos resultados obtidos na medição logo após o tratamento. No entanto, na análise dos resultados gerais, chegou-se à conclusão que seria necessário repetir a medição das amostras sem ST para uma melhor comparação de dados. Visto estas análises serem realizadas posteriormente às dos cinco meses, os valores apresentados na tabela dos resultados das amostras ST, correspondem na realidade a resultados após sete meses.

De modo a se verificar se existem diferenças significativas entre os valores dos resultados das amostras com e sem tratamento, efectuaram-se análises Anova. Este tipo de análise de variância permite verificar se os resultados apresentam diferenças significativas consoante o valor de P: se o valor de P for inferior a 0,05 os resultados são significativamente diferentes, se o valor de P for superior a 0,05 não o são. Os resultados da análise Anova de todas as amostras estão apresentados nas tabelas 9, 11, 13 e 15.

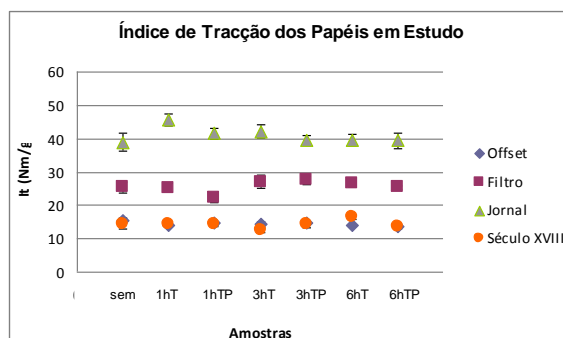


Figura 18 – Valores dos resultados dos Índices de Tracção de todas as amostras com e sem tratamento de simulação.

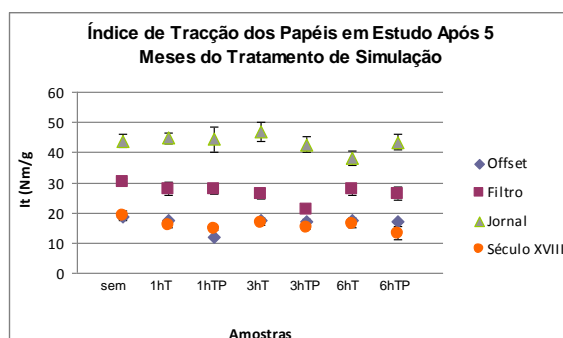


Figura 19 – Valores dos resultados dos Índices de Tracção de todas as amostras com e sem tratamento de simulação após 5 meses a conclusão do tratamento.

Tabela 8 – Resultados dos Índices de Tracção de todas as amostras do papel offset antes e após 5 meses do tratamento de simulação.

Índice de Tracção (Nm/g)			
Offset	A1ST	A5MT	ΔIt
ST	15,34 \pm 0,76	18,65 \pm 0,64	3,31 \pm 0,99
1hT	13,88 \pm 0,40	17,42 \pm 0,57	3,54 \pm 0,69
1hTP	14,59 \pm 0,49	11,81 \pm 0,34	-2,78 \pm 0,59
3hT	14,54 \pm 0,45	17,49 \pm 0,79	2,95 \pm 0,90
3hTP	14,77 \pm 0,42	17,05 \pm 0,64	2,28 \pm 0,76
6hT	13,99 \pm 0,46	17,57 \pm 0,67	3,58 \pm 0,81
6hTP	13,74 \pm 0,32	17,13 \pm 0,41	3,39 \pm 0,52

Tabela 9 – Resultados da análise Anova nas amostras do papel offset antes e após 5 meses do tratamento de simulação.

Offset	Valor de P	Valor de P A5MT
ST / 1hT	4E-05	0,004424
ST / 1hTP	0,016413	7,93E-15
ST / 3hT	0,014115	0,009248
ST / 3hTP	0,05393	0,114119
ST / 6hT	0,000139	0,002592
ST / 6hTP	8,32E-06	0,028745

Tabela 10 – Resultados dos Índices de Tracção de todas as amostras do papel de filtro antes e 5 meses após a conclusão do tratamento de simulação.

Índice de Tracção (Nm/g)			
Filtro	A1ST	A5MT	Δ It
ST	25,34 \pm 1,61	30,37 \pm 1,10	5,03 \pm 1,95
1hT	25,29 \pm 1,15	27,95 \pm 2,05	2,66 \pm 1,26
1hTP	22,17 \pm 1,40	27,83 \pm 1,43	5,66 \pm 1,55
3hT	27,03 \pm 1,95	26,29 \pm 1,83	-0,74 \pm 2,09
3hTP	27,5 \pm 1,36	21,24 \pm 1,45	-6,26 \pm 1,62
6hT	26,57 \pm 1,19	27,63 \pm 1,81	1,06 \pm 1,44
6hTP	25,39 \pm 0,62	26,42 \pm 2,12	1,03 \pm 0,95

Tabela 12 – Resultados dos Índices de Tracção de todas as amostras do papel de jornal antes e 5 meses após a conclusão do tratamento de simulação.

Índice de Tracção (Nm/g)			
Jornal	A1ST	A5MT	Δ It
ST	38,92 \pm 2,62	43,86 \pm 2,32	2,62 \pm 3,05
1hT	45,69 \pm 1,84	44,72 \pm 1,90	-0,97 \pm 2,65
1hTP	41,5 \pm 1,65	44,43 \pm 4,15	2,93 \pm 4,46
3hT	42,2 \pm 2,06	46,86 \pm 3,25	4,66 \pm 3,84
3hTP	39,7 \pm 1,19	42,66 \pm 2,46	2,96 \pm 2,73
6hT	39,56 \pm 1,86	38,16 \pm 2,48	-1,4 \pm 3,10
6hTP	39,44 \pm 2,29	43,46 \pm 2,54	4,02 \pm 3,42

Tabela 11 – Resultados da análise Anova nas amostras do papel de filtro antes e após 5 meses do tratamento de simulação.

Filtro	Valor de P	Valor de P A5MT
ST / 1hT	0,943915	0,00522
ST / 1hTP	0,000181	0,001689
ST / 3hT	0,048199	0,228581
ST / 3hTP	0,004398	1,16E-05
ST / 6hT	0,066404	0,007563
ST / 6hTP	0,926584	0,213212

Tabela 13 – Resultados da análise Anova nas amostras do papel de jornal antes e após 5 meses do tratamento de simulação.

Jornal	Valor de P	Valor de P A5MT
ST / 1hT	2,89E-06	2,26E-05
ST / 1hTP	0,016654	0,002287
ST / 3hT	0,00606	1,06E-05
ST / 3hTP	0,399885	0,00409
ST / 6hT	0,533024	0,516932
ST / 6hTP	0,6405	0,000979

Tabela 14 – Resultados dos Índices de Tracção de todas as amostras do papel do século XVIII antes e 5 meses após a conclusão do tratamento de simulação.

Índice de Tracção (Nm/g)			
Século			
XVIII	A1ST	A5MT	Δ It
ST	14,54 \pm 1,60	19,02 \pm 1,48	4,48 \pm 2,18
1hT	14,32 \pm 0,52	15,78 \pm 0,73	1,46 \pm 0,90
1hTP	14,34 \pm 0,65	14,75 \pm 0,62	0,41 \pm 0,90
3hT	12,57 \pm 0,75	16,77 \pm 0,89	4,2 \pm 1,16
3hTP	14,25 \pm 0,88	15,07 \pm 0,56	0,82 \pm 1,04
6hT	16,46 \pm 0,82	16,18 \pm 1,09	-0,28 \pm 1,36
6hTP	13,82 \pm 0,71	13,23 \pm 2,19	-0,59 \pm 2,30

Tabela 15 – Resultados da análise Anova nas amostras do papel do século XVIII antes e após 5 meses do tratamento de simulação.

Século XVIII	Valor de P	Valor de P A5MT
ST / 1hT	0,684745	1,89E-09
ST / 1hTP	0,713413	6,7E-11
ST / 3hT	0,00245	9,19E-08
ST / 3hTP	0,620861	1,17E-10
ST / 6hT	0,003438	3,98E-08
ST / 6hTP	0,209137	1,34E-08

A figura 18 e as tabelas 8, 10, 12 e 14 apresentam os resultados das amostras antes e uma semana após o tratamento de simulação (A1ST). Nos resultados das amostras que não sofreram tratamento era de esperar que apresentassem um valor de IT superior ao das amostras tratadas, pois as suas propriedades físico-químicas não foram afectadas pelo calor mas, como podemos observar na figura 18, tal não se verifica. Nas tabelas 8, 10, 12 e 14 podemos averiguar que o valor do IT do papel de jornal ST é o mais baixo, e o de três horas de tratamento, o mais elevado. Os valores de P apresentados nas tabelas 9, 11, 13 e 15 demonstram que quase metade dos resultados entre as amostras ST com as tratadas, não apresenta uma variação significativa. No entanto, estes resultados encontram-se distribuídos de forma incoerente por cada tipo de papel, ou seja, no caso do papel de filtro as amostras que apresentam resultados com uma variação menos significativa são as 1hT, 6hT e 6hTP. As diferenças que as amostras apresentam entre elas podem-se dever apenas à heterogeneidade do papel. Visto na figura 18 os valores dos resultados não apresentarem um padrão bem definido, isto é, uma recta no sentido crescente ou decrescente, não podemos tirar conclusões quanto à sua variação relativamente às amostras.

Os resultados obtidos após cinco meses da conclusão do tratamento (A5MT) estão igualmente apresentados na figura 19 e nas tabelas 8, 10, 12 e 14. Como podemos observar, verifica-se o mesmo fenómeno decorrido nas amostras A1ST, com a excepção dos valores apresentados pelas amostras ST do papel offset e do século XVIII. No papel offset, podemos notar na tabela 8 que todos os resultados apresentam valores compreendidos entre 17,05 e 17,57, com excepção da amostra com uma hora de tratamento envolvidas por uma embalagem (11,81) e da ST (18,65). Em ambos os casos, estes factos podem-se dever às características da própria folha, uma vez serem utilizadas folhas individuais em cada um dos ensaios. A heterogeneidade do próprio papel permite que o mesmo tipo de papel tenha diferentes It. No caso do papel do século XVIII, o valor da amostra ST também apresenta um valor mais elevado que o das restantes amostras. Este fenómeno também pode ser justificado consoante os argumentos

descritos no mesmo caso do papel offset, visto serem estes dois papéis os mais densos, pois nos outros tipos de papel que não se verifica esta alteração.

As únicas amostras que não apresentam diferenças significativas são a 3hTP do papel offset, a 3hT e 6hTP do papel de filtro e a 6hT do papel de jornal.

Segundo a observação da tabela 8 e 9, verificamos que os valores das amostras do papel offset A1ST, quando comparados com os das A5MT, possuem uma diferença considerável. Esta diferença não se deverá necessariamente a efeitos secundários do tratamento de simulação neste tipo de papel, pois esta diferença também se verifica entre as amostras ST.

A diferença entre os valores dos resultados das amostras A1ST e das A5MT de todos os tipos de papéis em estudo é significativa na maioria das amostras. Como se pode observar nos resultados da análise Anova nas tabelas 9, 11, 13 e 15, esta diferença pode significar que houve alteração nas propriedades das amostras. Mas visto mais uma vez os resultados não apresentarem um padrão bem definido de alteração nas propriedades das amostras, estas diferenças podem-se dever ao facto de o papel ser um material heterogéneo o que lhe confere um intervalo maior de valores de IT dentro do mesmo tipo de papel.

Medição da Cor

A medição de cor foi executada nas amostras com e sem tratamento um mês após a conclusão do tratamento de simulação das condições da tenda solar, segundo os parâmetros CIELab. Esta análise foi repetida nas amostras tratadas após 6 meses da conclusão do tratamento (A6MT). Para cada destas situações foram usadas amostras, pois foram necessárias posteriormente em análises destrutivas.

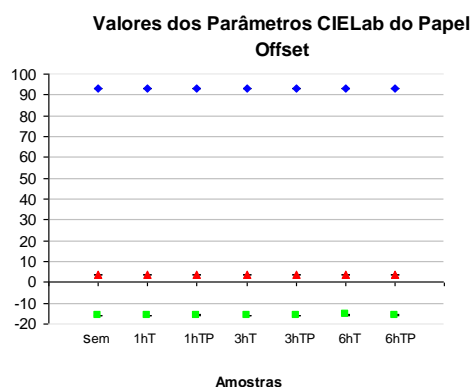
Neste método foi utilizado o espectrofotômetro datacolor CheckTM. O observador escolhido foi o de 10º e o iluminador D65. As amostras foram medidas em três pontos diferentes da mesma cor. Em cada um dos pontos foram efectuadas três medições. Efectuou-se a média dos resultados dos três pontos de cada amostra.

Nos parâmetros CIElab as coordenadas L* representam a luminosidade (entre 0 e 100), o a* o eixo do verde (valores negativos) e do vermelho (valores positivos) e o b* o eixo do azul (valores negativos) e do amarelo (valores positivos). O ΔE significa a diferença de cor, ou seja, é a diferença de todos os parâmetros entre duas cores, sendo calculado pela seguinte fórmula: $\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$.

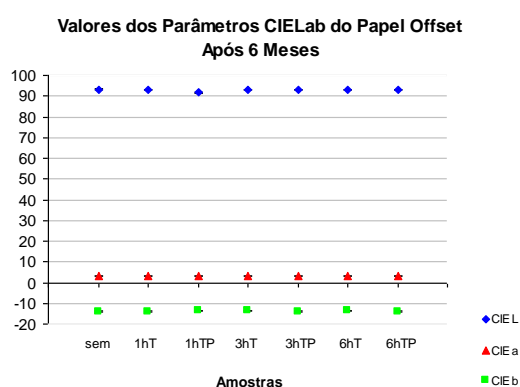
Nas figuras 20-27 e nas tabelas 16, 18, 20 e 22 podemos observar os resultados. Nas tabelas estão apresentados os valores dos parâmetros L*, a* e b* e o valor do ΔE .

Os resultados da análise Anova de todas as amostras estão apresentados nas tabelas 17, 19, 21 e 23.

Papel Offset



(20)



(21)

Figuras 20 e 21 – Valores dos resultados do parâmetros CIELab do papel offset com e sem tratamento de simulação (20) um mês após a conclusão do tratamento e (21) seis meses após a conclusão do tratamento.

Tabela 16 – Resultados dos parâmetros CIELab, as respectivas variações e a ΔE das amostras do papel offset, com e sem tratamento de simulação, e 5 meses após a conclusão do tratamento.

Offset	CIE L* A1MT	CIE L* A6MT	ΔL^*	CIE a* A1MT	CIE a* A6MT	Δa^*	CIE b* A1MT	CIE b* A6MT	Δb^*	ΔE
ST	93,09 \pm 0,019	93,27 \pm 0,13	-0,18 \pm 0,13	3,81 \pm 0,02	3,25 \pm 0,044	-0,56 \pm 0,048	-15,75 \pm 0,022	-13,98 \pm 0,066	1,77 \pm 0,069	0,15
1hT	93,16 \pm 0,0080	93,17 \pm 0,10	-0,012 \pm 0,11	3,73 \pm 0,0080	3,31 \pm 0,034	-0,42 \pm 0,035	-15,72 \pm 0,033	-13,94 \pm 0,12	1,78 \pm 0,13	0,17
1hTP	93,17 \pm 0,022	91,72 \pm 0,19	1,45 \pm 0,19	3,75 \pm 0,013	3,12 \pm 0,027	-0,62 \pm 0,030	-15,68 \pm 0,024	-13,45 \pm 0,058	2,23 \pm 0,063	0,21
3hT	93,06 \pm 0,012	93,21 \pm 0,097	-0,15 \pm 0,19	3,82 \pm 0,011	3,17 \pm 0,032	-0,65 \pm 0,034	-15,72 \pm 0,022	-13,71 \pm 0,091	2,01 \pm 0,094	0,14
3hTP	93,11 \pm 0,050	93,16 \pm 0,14	-0,054 \pm 0,14	3,76 \pm 0,0083	3,24 \pm 0,048	-0,52 \pm 0,049	-15,74 \pm 0,017	-13,96 \pm 0,14	1,78 \pm 0,14	0,21
6hT	93,18 \pm 0,0092	93,15 \pm 0,052	0,034 \pm 0,056	3,8 \pm 0,0081	3,19 \pm 0,063	-0,62 \pm 0,064	-15,67 \pm 0,018	-13,69 \pm 0,16	1,98 \pm 0,16	0,18
6hTP	93,13 \pm 0,024	93,07 \pm 0,089	0,064 \pm 0,094	3,74 \pm 0,0089	3,26 \pm 0,030	-0,47 \pm 0,032	-15,68 \pm 0,030	-13,92 \pm 0,056	1,76 \pm 0,063	0,12

Tabela 17 – Resultados da análise Anova entre as amostras com e sem tratamento do papel offset.

Offset	Valor de P (L*) A1MT	Valor de P (L*) A6MT	Valor de P (a*) A1MT	Valor de P (a*) A6MT	Valor de P (b*) A1MT	Valor de P (b*) A6MT
ST / 1hT	0,037015	0,004201	1,3E-05	3,71E-07	0,202196	0,152106
ST / 1hTP	0,014952	7,88E-38	8,08E-07	1,95E-17	0,031441	2,57E-35
ST / 3hT	0,54488	0,063232	0,699206	2,2E-10	0,294436	6,73E-17
ST / 3hTP	0,665345	0,021066	1,22E-05	0,877164	0,001364	0,676056
ST / 6hT	0,003228	3,47E-05	0,43535	0,000119	0,000854	2,18E-11
ST / 6hTP	0,266161	1,42E-08	3,84E-08	0,200988	5,62E-07	0,001816

Os resultados das amostras do papel offset estão demonstrados nas figuras 20 e 21 e na tabela 16. O valor do ΔL^* da amostra com uma hora de tratamento no interior de uma embalagem apresentado na tabela 16 foi o que se revelou ser o mais elevado. Os resultados

da análise Anova apresentados na tabela 17 também demonstram que, após seis meses, a variação do valor de L^* , relativamente às amostras ST, é a que se verifica mais significativa.

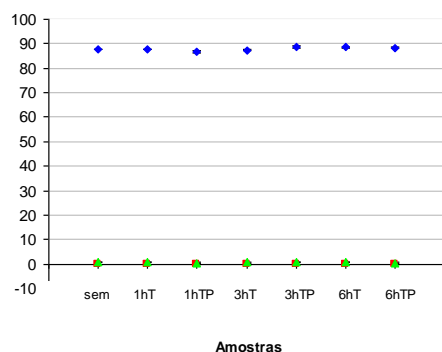
Visto o resultado desta variação se verificar mais elevado que nas amostras com um período de exposição a 60°C mais extenso, pode ser considerado um caso isolado. Seria de esperar que os resultados entre as amostras com e sem tratamento, um mês após o mesmo, apresentassem um aumento ou diminuição constante consoante o aumento do número de horas do tratamento de simulação, no entanto apresentam-se incoerentes e sem um padrão definido. Este facto observa-se igualmente no caso dos resultados das amostras com e sem tratamento após seis meses. No entanto, através dos resultados da análise Anova dos valores de L^* apresentados na tabela 17, podemos observar que se verificam mais variações significativas nas amostras A6MT do que nas logo após o tratamento, o que nos indica que o tratamento simulador poderá afectar a longo prazo estes valores.

Observando os valores da tabela 16, podemos verificar alteração entre os valores dos resultados das amostras um mês após o tratamento (A1MT) e as A6MT. No eixo a^* podemos notar uma diminuição nos valores das amostras A6MT, isto é, apresenta aumento na tonalidade verde e no eixo b^* verifica-se um aumento nos valores após 6 meses, significando que houve um aumento da tonalidade amarela. Visto a alteração dos valores dos resultados se apresentarem de forma coerente nas amostras A1MT e A6MT, em todas as amostras, incluindo as ST, exclui-se a hipótese dessa alteração ter sido provocada pelo tratamento. Na tabela 17, as análises Anova demonstram que a maioria dos resultados entre as amostras com e sem tratamento apresentam variações significativas, mas visto estas variações não se distribuírem de forma coerente, ou seja, não apresentarem um padrão bem definido, estes resultados tornam-se inconclusivos. Esta alteração pode ser justificada pelo próprio envelhecimento natural do papel ou do facto de terem sido utilizadas diferentes amostras para cada medição, pois poderão pertencer a diferentes resmas de papel que apresentem coloração ligeiramente diferente. De modo a se comprovar que esta alteração se deve ao tratamento de simulação, será necessário repetir as análises nas amostras após um período de tempo mais extenso e utilizar os mesmos replicados de cada tipo de amostra em cada medição, de modo a se poder observar alterações mais coerentes nos valores dos resultados.

Os valores de ΔE encontram-se abaixo de 3, o que representa uma alteração pouco significativa na cor entre A1MT e as A6MT [30].

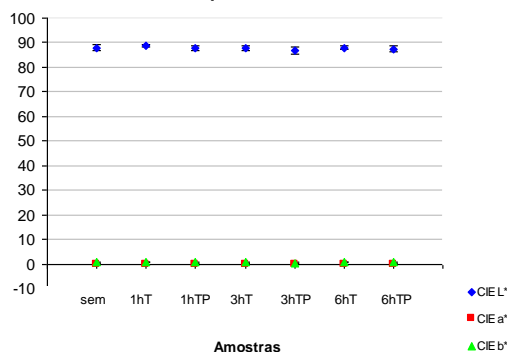
Papel de Filtro

Valores dos Parâmetros CIELab do Papel de Filtro



(22)

Valores dos Parâmetros CIELab do Papel de Filtro Após 6 Meses



(23)

Figuras 22 e 23 - Valores dos resultados dos parâmetros CIELab do papel de filtro com e sem tratamento de simulação (22) um mês após a conclusão do tratamento e (23) seis meses após a conclusão do tratamento.

Tabela 18 – Resultados dos parâmetros CIELab, as respectivas variações e a ΔE das amostras do papel de filtro, com e sem tratamento de simulação, e 5 meses após a conclusão do tratamento.

Filtro	CIE L*	CIE L*	ΔL^*	CIE a*	CIE a*	Δa^*	CIE b*	CIE b*	Δb^*	ΔE
	A1MT	A6MT		A1MT	A6MT		A1MT	A6MT		
ST	87,72 \pm 0,19	87,88 \pm 1,17	0,16 \pm 1,18	-0,38 \pm 0,0023	-0,38 \pm 0,034	0,0059 \pm 0,034	0,6 \pm 0,025	0,66 \pm 0,26	0,065 \pm 0,26	1,21
1hT	87,78 \pm 0,18	88,59 \pm 0,52	0,81 \pm 0,55	-0,39 \pm 0,0045	-0,38 \pm 0,018	0,011 \pm 0,018	0,63 \pm 0,034	0,73 \pm 0,12	0,094 \pm 0,13	0,57
1hTP	86,8 \pm 0,61	87,73 \pm 1,00	0,93 \pm 1,17	-0,34 \pm 0,0071	-0,36 \pm 0,024	-0,018 \pm 0,025	0,46 \pm 0,12	0,62 \pm 0,23	0,16 \pm 0,26	1,2
3hT	87,41 \pm 0,24	87,61 \pm 0,97	0,2 \pm 1,0	-0,37 \pm 0,00066	-0,38 \pm 0,026	-0,011 \pm 0,026	0,57 \pm 0,045	0,59 \pm 0,22	0,017 \pm 0,22	1,02
3hTP	88,52 \pm 0,55	86,73 \pm 1,48	-1,79 \pm 1,58	-0,39 \pm 0,011	-0,37 \pm 0,032	0,02 \pm 0,034	0,83 \pm 0,13	0,44 \pm 0,29	-0,39 \pm 0,32	1,61
6hT	88,52 \pm 0,081	87,98 \pm 0,79	-0,54 \pm 0,79	-0,39 \pm 0,0030	-0,39 \pm 0,012	-0,0092 \pm 0,013	0,78 \pm 0,029	0,75 \pm 0,16	-0,034 \pm 0,17	0,81
6hTP	88,39 \pm 0,26	87,4 \pm 1,12	-0,99 \pm 1,15	-0,36 \pm 0,0062	-0,37 \pm 0,022	-0,013 \pm 0,023	0,5 \pm 0,074	0,61 \pm 0,23	0,077 \pm 0,24	1,17

Tabela 19 – Resultados da análise Anova entre as amostras com e sem tratamento do papel de filtro.

Filtro	Valor de P	Valor de P	Valor de P	Valor de P	Valor de P	Valor de P
	(L*) A1MT	(L*) A6MT	(a*) A1MT	(a*) A6MT	(b*) A1MT	(b*) A6MT
ST / 1hT	0,793679	0,005482	0,422521	0,655353	0,508643	0,255432
ST / 1hTP	0,011143	0,605719	0,000224	0,048777	0,052056	0,500724
ST / 3hT	0,370309	0,359817	0,23444	0,561207	0,715251	0,263832
ST / 3hTP	0,004709	0,00251	0,739147	0,238353	0,000477	0,003913
ST / 6hT	0,012858	0,708918	0,842375	0,018389	0,002616	0,155973
ST / 6hTP	0,040402	0,127925	0,012615	0,479576	0,321731	0,453456

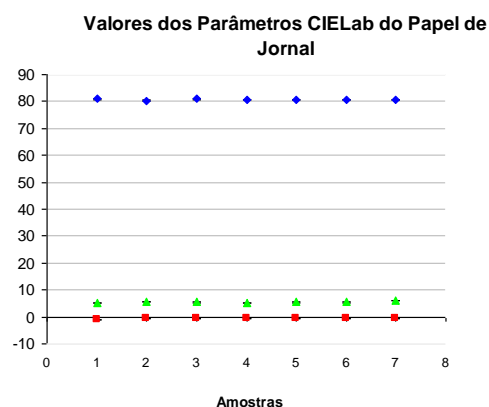
As figuras 22 e 23 e a tabela 18 representam os resultados das amostras do papel de filtro. Como se pode averiguar na tabela 18, as amostras A1MT não revelam coerência nos valores quando comparadas com os das amostras ST. Mais uma vez não há um aumento ou diminuição nos valores dos resultados das amostras consoante o seu número de horas de

exposição ao tratamento simulador. A amostra com tratamento de três horas no interior de uma embalagem é a que apresenta, uma diferença mais acentuada nos valores dos parâmetros L^* , a^* e b^* após seis meses, no entanto é a que possui o segundo valor de ΔE mais baixo. Em algumas das amostras os valores de ΔE apresentaram-se superiores a 1, mas tendo em conta que esse aumento foi baixo e não se apresenta distribuído de forma uniforme pelas amostras, não se pode considerar relevante na alteração da cor das amostras após serem submetidas neste tipo de tratamento.

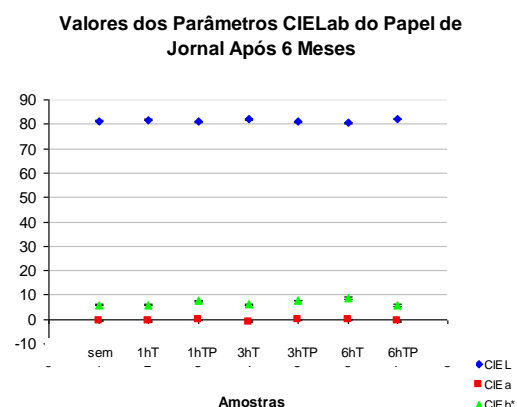
Na tabela 19 estão apresentados os valores das análises Anova. Como podemos observar, os valores das amostras A6MT são as que apresentam um maior número de resultados com uma variação pouco significativa, quando comparados com os resultados das amostras ST. Seria de esperar que ao longo do tempo as amostras apresentassem uma maior variação, mas aconteceu o inverso.

Visto os resultados das amostras não apresentarem uma correlação com o número de horas de tratamento e os valores de ΔE serem inferiores a 2, podemos assumir que este tratamento não afectou a cor do papel de filtro.

Papel de Jornal



(24)



(25)

Figuras 24 e 25 - Valores dos resultados do parâmetros CIELab do papel de jornal com e sem tratamento de simulação (24) um mês após a conclusão do tratamento e (25) seis meses após a conclusão do tratamento.

Tabela 20 – Resultados dos parâmetros CEILab, as respectivas variações e a ΔE das amostras do papel de jornal, com e sem tratamento de simulação, e 5 meses após a conclusão do tratamento.

Jornal	CIE L*	CIE L*	ΔL^*	CIE a*	CIE a*	Δa^*	CIE b*	CIE b*	Δb^*	ΔE
	A1MT	A6MT		A1MT	A6MT		A1MT	A6MT	A1MT	
ST	80,9 ± 0,08	81,23 ± 0,210	0,33 ± 0,23	-0,87 ± 0,0061	-0,78 ± 0,055	0,089 ± 0,055	5,35 ± 0,018	5,83 ± 0,25	0,49 ± 0,25	0,34
1hT	80,38 ± 0,035	81,77 ± 0,23	1,4 ± 0,24	-0,7 ± 0,024	-0,88 ± 0,035	-0,18 ± 0,042	5,66 ± 0,062	5,81 ± 0,21	0,14 ± 0,22	0,32
1hTP	80,85 ± 0,068	81,03 ± 0,23	0,18 ± 0,24	-0,82 ± 0,0031	-0,34 ± 0,031	0,48 ± 0,031	5,41 ± 0,055	7,6 ± 0,13	2,19 ± 0,14	0,28
3hT	80,63 ± 0,072	81,99 ± 0,16	1,37 ± 0,18	-0,82 ± 0,0060	-0,92 ± 0,040	-0,092 ± 0,04	5,36 ± 0,015	6,15 ± 0,22	0,79 ± 0,22	0,29
3hTP	80,64 ± 0,068	80,91 ± 0,079	0,27 ± 0,10	-0,76 ± 0,015	-0,27 ± 0,061	0,49 ± 0,063	5,5 ± 0,10	7,79 ± 0,15	2,29 ± 0,18	0,22
6hT	80,79 ± 0,025	80,49 ± 0,20	-0,3 ± 0,2	-0,79 ± 0,033	-0,14 ± 0,041	0,65 ± 0,052	5,4 ± 0,052	8,67 ± 0,55	3,27 ± 0,55	0,59
6hTP	80,64 ± 0,019	82,26 ± 0,089	1,62 ± 0,091	-0,69 ± 0,0079	-0,82 ± 0,069	-0,14 ± 0,069	6,13 ± 0,077	5,85 ± 0,44	-0,28 ± 0,44	0,46

Tabela 21 – Resultados da análise Anova entre as amostras com e sem tratamento do papel de jornal.

Jornal	Valor de P	Valor de P	Valor de P	Valor de P	Valor de P	Valor de P
	(L*) A1MT	(L*) A6MT	(a*) A1MT	(a*) A6MT	(b*) A1MT	(b*) A6MT
ST / 1hT	9,25E-13	1,24E-12	3,7E-12	0,000291	9,96E-05	0,255432
Sem / 1hTP	0,484054	0,108644	3,73E-05	7,85E-19	0,309169	0,500724
ST / 3hT	0,000754	7,73E-14	0,005922	1,81E-05	0,795654	0,263832
ST / 3hTP	0,000152	5,6E-05	6,61E-10	1,44E-17	0,029972	0,003913
ST / 6hT	0,077195	2,4E-09	1,16E-05	5,03E-21	0,421552	0,155973
ST / 6hTP	2,48E-05	4,12E-21	1,22E-18	0,069291	8,09E-13	0,453456

Os resultados do papel de jornal estão apresentados nas figuras 24 e 25 na tabela 20. A diferença entre os valores dos resultados das amostras com e sem tratamento um mês após o tratamento, apresenta-se de forma incoerente. Este fenómeno verifica-se igualmente nas amostras após seis meses da conclusão do tratamento.

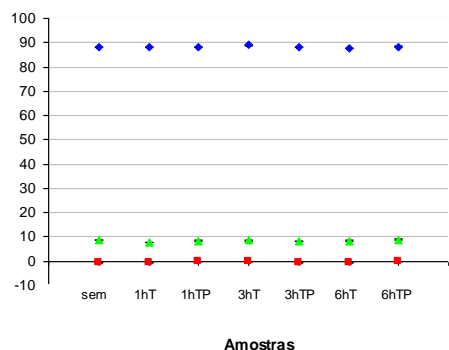
Na tabela 21 podemos observar que os resultados da análise Anova das coordenadas L* e a*, demonstram que a variação entre os valores das amostras tratadas e das ST apresenta-se significativa na maioria das amostras. Os resultados da coordenada b* das amostras A6MT apresentam variações menos significativas relativamente aos valores das amostras A1MT. Seria de esperar que ao longo do tempo as amostras tendessem a apresentar uma maior diferença entre os valores dos resultados, mas sucedeu a situação inversa. Os valores de todos os resultados da análise Anova nas amostras de papel de jornal, não apresentam uma ordem nem um padrão correlacionado com o número de horas do tratamento de simulação.

Os valores de ΔE apresentados na tabela 20 verificam-se inferiores a 1 em todas as amostras, significando que a cor das amostras não sofreu uma alteração visível [30].

Tendo em conta o facto dos resultados das análises Anova não apresentarem coerência e dos valores de ΔE se apresentarem todos inferiores a 1, podemos concluir que o tratamento simulador não se revelou prejudicial quanto à alteração de cor nas amostras do papel de jornal.

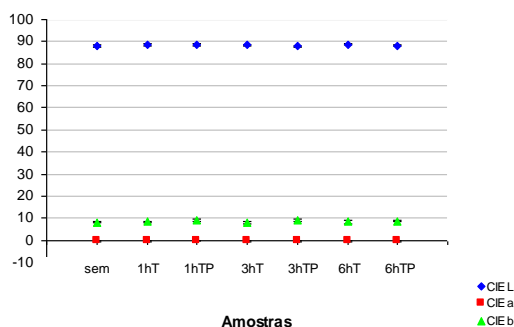
Papel do Século XVIII

Valores dos Parâmetros CIELab do Papel do Século XVIII



(26)

Valores dos Parâmetros CIELab do Papel do Século XVIII Após 6 Meses



(27)

Figuras 26 e 27 - Valores dos resultados dos parâmetros CIELab do papel do século XVIII com e sem tratamento de simulação (26) um mês após a conclusão do tratamento e (27) seis meses após a conclusão do tratamento.

Tabela 22 – Resultados dos parâmetros CIELab, as respectivas variações e a ΔE das amostras do papel do século XVIII, com e sem tratamento de simulação, e 5 meses após a conclusão do tratamento.

Século XVIII	CIE L* A1MT	CIE L* A6MT	ΔL^*	CIE a* A1MT	CIE a* A6MT	Δa^*	CIE b* A1MT	CIE b* A6MT	Δb^*	ΔE
ST	88,22 ± 0,033	88,04 ± 0,64	-0,18 ± 0,64	-0,42 ± 0,014	-0,45 ± 0,13	-0,029 ± 0,13	8,85 ± 0,066	8,1 ± 0,41	-0,75 ± 0,41	0,77
1hT	88,19 ± 0,10	88,75 ± 0,46	0,56 ± 0,47	-0,44 ± 0,015	-0,43 ± 0,073	0,0085 ± 0,075	7,7 ± 0,16	8,29 ± 0,49	0,59 ± 0,52	0,71
1hTP	88,28 ± 0,022	88,51 ± 0,44	0,23 ± 0,44	-0,35 ± 0,010	-0,34 ± 0,067	0,013 ± 0,067	8,46 ± 0,35	9,26 ± 0,55	0,79 ± 0,66	0,79
3hT	88,91 ± 0,072	88,34 ± 0,43	-0,57 ± 0,43	-0,29 ± 0,016	-0,44 ± 0,070	-0,15 ± 0,071	8,54 ± 0,073	7,89 ± 0,53	-0,65 ± 0,54	0,7
3hTP	88,19 ± 0,091	87,86 ± 0,41	-0,33 ± 0,42	-0,4 ± 0,014	-0,42 ± 0,075	-0,013 ± 0,077	8,11 ± 0,069	8,9 ± 0,47	0,8 ± 0,47	0,64
6hT	87,74 ± 0,069	88,79 ± 0,41	1,06 ± 0,41	-0,43 ± 0,026	-0,43 ± 0,065	0,00074 ± 0,07	8,4 ± 0,20	8,35 ± 0,76	-0,049 ± 0,79	0,89
6hTP	88,2 ± 0,23	88,14 ± 0,24	-0,063 ± 0,33	-0,27 ± 0,029	-0,44 ± 0,058	-0,17 ± 0,065	8,98 ± 0,26	8,59 ± 0,31	-0,39 ± 0,41	0,53

Tabela 23 – Resultados da análise Anova entre as amostras com e sem tratamento do papel do século XVIII.

Século XVIII	Valor de P (L*) A1MT	Valor de P (L*) A6MT	Valor de P (a*) A1MT	Valor de P (a*) A6MT	Valor de P (b*) A1MT	Valor de P (b*) A6MT
ST / 1hT	0,795941	1,31E-05	0,320413	0,484957	5,4E-16	0,063783
ST / 1hTP	0,47251	0,005596	0,001716	0,000182	0,007168	1,85E-11
ST / 3hT	9,67E-13	0,082771	4,57E-06	0,830652	0,024145	0,107932
ST / 3hTP	0,820571	0,124902	0,362305	0,29624	2,02E-09	3,81E-08
ST / 6hT	7,05E-07	2,53E-06	0,786213	0,575993	0,000671	0,264118
ST / 6hTP	0,919697	2,53E-06	6,67E-08	0,70796	0,302313	1,73E-05

Os resultados do papel do século XVIII estão apresentados nas figuras 26 e 27 e na tabela 22. Como se pode observar na figura 26 e na tabela 27, os valores dos resultados das amostras A1MT, tal como nos casos anteriores, não apresentam coerência pois não verificam uma ordem crescente ou decrescente com o aumento do número de horas do tratamento. O mesmo se verifica entre os valores das amostras A6MT.

Na tabela 23 estão apresentados os resultados da análise Anova, que compara os valores dos resultados das amostras tratadas com os das ST. Os resultados que apresentaram variações não significativas foram os da coordenada a^* nas amostras A6MT mas, tendo em conta a alteração de cor própria do envelhecimento do papel, seria de esperar que se sucedesse a situação inversa. Os valores de P das restantes amostras apresentam-se na sua maioria significativos, no entanto estão apresentados de forma incoerente face ao aumento do período de exposição do tratamento nas amostras. Esta incoerência não nos permite concluir sobre os efeitos que este tipo de tratamento poderá desencadear num papel deste tipo.

Os valores de ΔE apresentados na tabela 22, mais uma vez apresentam-se inferiores a 1, dando indicação que a variação da cor seis meses após o tratamento não se verificou notória [30].

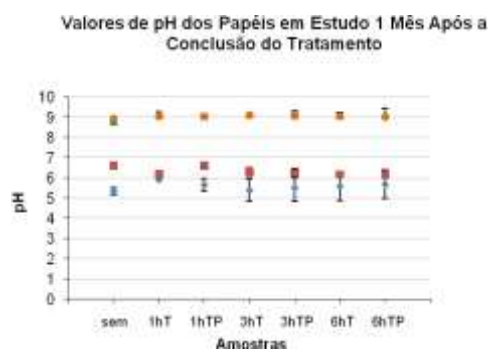
Medição do pH

O pH foi medido nas amostras dos quatro tipos de papel antes e um mês após serem submetidas ao tratamento da simulação das condições da tenda solar. Seis meses após este tratamento, o pH das amostras tratadas foi novamente medido.

Esta análise foi efectuada segundo a norma TAPPI T 509 om-02 (cold extraction method), utilizando o eléctrodo Crison PH 25® [39].

Tendo em conta só se ter utilizado um replicado para cada amostra não houve a possibilidade de se efectuar a análise Anova nos resultados desta medição.

Na figura 28 e 29 e na tabela 24-27 estão apresentados os valores do pH de todas as amostras ST, um mês e seis meses após a conclusão do tratamento.



(28)



(29)

Figuras 28 e 29 – Valores dos resultados de todas as amostras com e sem tratamento de simulação (28) 1 mês após a conclusão do tratamento e (29) seis meses após a conclusão do tratamento.

Tabela 24 – Resultados dos valores de pH do papel offset, antes e um e seis meses da conclusão do tratamento de simulação.

Offset	pH	pH	Δ pH
	A1MT	A6MT	
ST	8,78 \pm 0,025	9,79 \pm 0,13	1,01 \pm 0,13
1hT	9,1 \pm 0,19	9,17 \pm 0,097	0,07 \pm 0,21
1hTP	9,06 \pm 0,082	9,22 \pm 0,15	0,16 \pm 0,17
3hT	9,14 \pm 0,046	9,15 \pm 0,12	0,0067 \pm 0,13
3hTP	9,16 \pm 0,16	9,36 \pm 0,042	0,2 \pm 0,16
6hT	9,09 \pm 0,15	9,26 \pm 0,13	0,17 \pm 0,2
6hTP	9,2 \pm 0,25	9,5 \pm 0,025	0,3 \pm 0,25

Tabela 25 – Resultados dos valores de pH do papel de filtro, antes e um e seis meses da conclusão do tratamento de simulação.

Filtro	pH	pH	Δ pH
	A1MT	A6MT	
ST	6,62 \pm 0,08	6,34 \pm 0,067	-0,28 \pm 0,10
1hT	6,19 \pm 0,11	7,83 \pm 0,10	1,64 \pm 0,15
1hTP	6,6 \pm 0,08	7,82 \pm 0,33	1,22 \pm 0,34
3hT	6,3 \pm 0,21	7,16 \pm 0,23	0,86 \pm 0,31
3hTP	6,24 \pm 0,22	7,67 \pm 0,24	1,43 \pm 0,33
6hT	6,17 \pm 0,17	7,23 \pm 0,22	1,06 \pm 0,27
6hTP	6,15 \pm 0,12	6,7 \pm 0,14	0,55 \pm 0,18

Tabela 26 – Resultados dos valores de pH do papel de jornal, antes e um e seis meses da conclusão do tratamento de simulação.

Jornal	pH	pH	Δ pH
	A1MT	A6MT	
ST	5,34 \pm 0,17	5,17 \pm 0,46	0,17 \pm 0,49
1hT	5,93 \pm 0,06	7,8 \pm 0,25	-1,87 \pm 0,26
1hTP	5,66 \pm 0,32	5,95 \pm 0,04	-0,29 \pm 0,32
3hT	5,39 \pm 0,55	7,31 \pm 0,19	-1,91 \pm 0,58
3hTP	5,52 \pm 0,67	5,49 \pm 0,40	0,033 \pm 0,78
6hT	5,6 \pm 0,71	4,83 \pm 0,091	0,77 \pm 0,72
6hTP	5,69 \pm 0,69	7,72 \pm 0,10	-2,027 \pm 0,70

Tabela 27 – Resultados dos valores de pH do papel do século XVIII, antes e um e seis meses da conclusão do tratamento de simulação.

Século XVIII	pH	pH	Δ pH
	A1MT	A6MT	
ST	8,97 \pm 0,04	9,42 \pm 0,083	0,45 \pm 0,093
1hT	9,07 \pm 0,055	9,6 \pm 0,13	0,53 \pm 0,14
1hTP	9,06 \pm 0,12	9,57 \pm 0,24	0,51 \pm 0,27
3hT	9,13 \pm 0,021	9,59 \pm 0,23	0,46 \pm 0,23
3hTP	9,09 \pm 0,11	9,8 \pm 0,14	0,71 \pm 0,17
6hT	9,07 \pm 0,001	9,24 \pm 0,046	0,17 \pm 0,047
6hTP	9,03 \pm 0,025	9,36 \pm 0,036	0,33 \pm 0,044

Observando as figuras 28 e 29 e as tabelas 24-27, verificamos que as medições efectuadas nas amostras A6MT apresentam maior variação entre os resultados das amostras tratadas e das ST, que as amostras A1MT. No entanto, em ambos os casos, a variação entre os resultados das amostras ST e as tratadas não se verifica coerente consoante o aumento do número de horas a que as amostras são expostas ao tratamento. O facto da variação entre as amostras tratadas e as ST ser mais evidente no caso das amostras A6MT, pode-se dever a um erro experimental. Seria de esperar que, tanto no caso das amostras A1MT e das A6MT, o aumento de horas do tratamento causasse a diminuição do pH das amostras de cada tipo de papel, relativamente ao valor de pH da amostra ST correspondente, mas como podemos observar pelos resultados tal não se verificou [23, 26 e 27].

Nas figuras 28 e 29 e a tabela 26, observamos que o papel de jornal, em comparação com os restantes tipos de papel em estudo, apresenta um desvio padrão acentuado. Isto pode dever-se ao facto de o papel de jornal utilizar como matéria-prima papel reciclado, proporcionando-lhe maior heterogeneidade nos valores de pH.

A incoerência dos valores dos resultados entre cada tipo de papel torna-se mais notória no caso do papel de jornal, onde se pode observar na tabela 26 que a amostra A6MT no interior da embalagem exibe um pH muito mais elevado (7,72) que a amostra ST (5,17), o que se torna contraditório visto os processos de degradação contribuírem para a diminuição e não o aumento do pH do papel [23, 26 e 27]. Razões que poderão justificar este sucedido são a ocorrência de erros experimentais e a heterogeneidade das amostras.

Visto os resultados não apresentarem um padrão bem definido relativamente à influência do tratamento simulador nas amostras em estudo, poder-se-á concluir que este tipo de tratamento não altera o pH dos papéis em estudo. Por se tratarem de análises destrutivas, estas diferenças incoerentes também poderão ser justificadas pelo facto de serem utilizarem amostras diferentes em cada uma das medições.

Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Electrónica

Os radicais livres são espécies que podem desencadear reacções de degradação nos materiais orgânicos. Estas espécies químicas contêm electrões desemparelhados e podem ser formadas a partir da presença de calor [23].

A espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica (RPE) é uma técnica que tem como objectivo detectar espécies electronicamente desemparelhadas tais como radicais livres. A detecção é efectuada a partir da aplicação de um campo magnético, formado por radiação de microondas, sobre uma determinada amostra. Os radicais livres, devido aos seus estados de energia, vão aumentar o momento paramagnético manifestando um sinal específico. O factor-g é o valor da posição no campo magnético apresentado pelos electrões não influenciados por qualquer factor externo [40].

De modo a observar a formação de radicais nas amostras papel através deste método, decidiu-se primeiramente realizá-lo no papel jornal, pois por ser o de mais baixa qualidade, e por

consequente, o mais susceptível à degradação química. Esta análise foi efectuada em duas amostras de jornal, uma sem e outra com tratamento de simulação das condições da estufa solar. No tratamento foi estipulada uma exposição de 60°C durante duas horas e meia, visto ser o período intermédio do tratamento de simulação. Tendo em conta a degradação química do papel ser relativamente lenta quando submetido a um período de exposição a 60°C, uma exposição durante seis horas a essa temperatura não irá revelar diferenças relativamente a uma de duas horas e meia [27].

Nesta análise foi utilizado como equipamento o espectrómetro Bruker ESP 300E a 9.46 GHz (293 K, 5.0 mW potência de microondas e atenuação de 10 dB).

As amostras possuíam 3 mm de diâmetro e 4.5 ± 0.1 mg de peso. O valor do factor-g foi de 2.0173 e foi o mesmo em ambas as amostras.



Figura 30 – Espectros de espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica de jornal com e sem tratamento de simulação de duas horas e meia.

Os resultados dos espectros (figura 30) demonstraram que não se verificaram alterações entre as amostras de jornal com e sem tratamento, isto é, não houve formação de radicais durante o tratamento. O espectro da amostra com tratamento apenas revela maior ruído que o da amostra ST.

Como não se manifestarem formação de radicais no papel de mais baixa qualidade e devido ao rigor e sensibilidade deste método, não se justificou aplicá-lo nas amostras dos restantes tipos de papel nem repetir a análise após um período de aproximadamente seis meses.

Conclusões

Este estudo permitiu-nos concluir que este tratamento de desinfestação poderá não ser prejudicial a diferentes tipos de papel quando expostos a 60°C durante seis horas.

A informação obtida com as análises físicas e químicas dos papéis tratados logo após o tratamento de simulação, quando comparados com os não tratados, não apresentam um padrão bem definido de alteração entre os resultados. Para se verificar os efeitos a longo prazo, as análises foram repetidas nas amostras tratadas após cinco a seis meses e os resultados foram comparados com os das amostras logo após o tratamento. As diferenças

entre os valores de ambos, mais uma vez não apresentam um crescimento ou diminuição coerentes com o tempo de exposição ao calor e com o tempo passado após essa mesma exposição.

A excepção de alteração significativa a longo prazo nas propriedades do papel, foi a variação do valor de L^* entre as amostras tratadas e as ST do papel offset, o que nos poderá indicar que este tratamento não é tão adequado para este tipo de papel.

Através da medição do peso das amostras foi possível detectar uma alteração no teor de água nas amostras tratadas. No entanto, o uso de embalagens de PE nas mesmas demonstrou prevenir a perda de teor de água nos papéis em estudo, sendo recomendável desta forma o seu uso.

No procedimento experimental das análises de colorimetria deveriam ter sido utilizadas sempre as mesmas amostras nas diferentes fases de análise, de forma a diminuir-se o erro relacionado com a heterogeneidade das mesmas.

Relativamente ao desempenho da estufa de desinfestação, verificou-se que as temperaturas mais elevadas foram apenas atingidas no interior das caixas que continham menor quantidade de papel e que se encontravam mais próximas do tecto da estufa. As temperaturas e tempos de exposição requeridos para a eliminação de insectos alcançaram-se apenas nos meses mais quentes, como é o caso de Agosto e Setembro.

Este tratamento também foi testado no mês de Dezembro na cidade de Maputo em Moçambique, mas no dia em causa ocorreu uma tempestade tropical que alterou radicalmente as condições climáticas e impediu que se atingissem os resultados esperados. Contudo, na madrugada do dia seguinte, com o raiar do sol, verificou-se uma subida a pique da temperatura no interior da estufa, acompanhada pela subida da temperatura exterior, que nos leva a adivinhar a facilidade com que podem atingir os objectivos previstos¹.

Estudos posteriores deverão complementar este trabalho, entre os quais: (i) repetição das análises deste estudo após um período de tempo considerável, de modo a verificar os efeitos secundários a longo tempo; (ii) análises à estabilidade das tintas de escrita que podem, eventualmente, ser afectadas com a alteração do teor de água do papel; (iii) efectuar este mesmo estudo noutros tipos de materiais orgânicos também utilizados na área dos documentos gráficos, como é o caso de peles e colas; (iiii) pesquisa sobre os efeitos causados por temperaturas acima de 60°C, as quais podem ocorrer dada a impossibilidade de controlo das condições climáticas externas; (iv) o estabelecimento de uma escala de valores entre o tamanho da estufa, as temperaturas atingidas no seu interior e o teor de humidade dos objectos sujeitos ao tratamento, bem como as condições climáticas do exterior, é fundamental para tornar o método passível de planeamento e consequentemente efectivo.

O tratamento térmico de desinfestação através da utilização de uma estufa apresenta-se como uma opção económica e ecológica, visto utilizar materiais de baixo custo, uma fonte de energia renovável e não recorrer a produtos tóxicos. É uma alternativa vantajosa comparativamente

¹ Infelizmente, a marcação de voo para essa manhã, impediu-nos de repetir a experiência.

aos métodos convencionais (pesticidas e anóxia), pois apresenta facilidade na sua construção, pode se aplicado em diferentes escalas e é um método relativamente rápido em comparação com o da anóxia (um dia para a montagem e exposição é suficiente).

Todas estas características tornam este método uma alternativa favorável, especialmente em países de climas quentes e com baixos recursos económicos.

Bibliografia

- [1] Pinniger, David, *Insect Pests in Museum*, Archetype Publications Limited, UK (1990) 4 - 29.
- [2] Pinniger, David, *Pest Management in Museums, Archives and Historic Houses*, Archetype Publications Ltd., London (2001) 11 - 74.
- [3] *Mill and Storage-Grain Insects*, Agricultural Experiment Station, Bulletin No. 189, Kansas State Agricultural College, Manhattan, Kansas, July 1913,
http://www.oznet.ksu.edu/pr_histpubs/Pubs/SB189A.PDF (accessed 23 October 2008)
- [4] Rust, M. K., Reiersen D. A., 'Use of Extreme Temperatures in Urban Insect Pest Management', in *Temperature Sensibility in Insect and Application in Integrated Pest Management*, ed. G. J. Hallman and D. L. Denlinger, Boulder, CO, Westview, Oxford and Colorado (1998) 179-200.
- [5] Florian, Mary-Lou, *Heritage Eater – Insects & Fungi in Heritage Collections*, James & James, UK (2002) 23 - 61.
- [6] Kennedy, Janice M., Rust, Michael K.; *The Feasibility of Using Modified Atmospheres to Control Insect Pests in Museums*, GCI Scientific Program Report, The Getty Conservation Institute, California (March 1993).
- [7] Maekawa, Shin; Selwitz, Charles, *Inert Gases in the Museum Insect Pests*, Research in Conservation, The Getty Conservation Institute, USA (1998) 1 - 4.
- [8] Wigglesworth, V. B., *The Principles of Insect Physiology*, 7th Ed., Chapman and Itall, NY, (1982) 663 - 676.
- [9] Xavier-Rowe, A., et al. 2000, 'Using Heat to Kill Museum Insect Pest – is it Practical and Safe?' Preprints of Tradition and Innovation: Advances in Conservation, in *IIC Melbourne Congress* (2000) 206-211.
- [10] Strang, T. J. K., 'A review of Published Temperatures for the control of Pest Insects in Museums', *Collection Forum*, 8, 2 (1992) 41-67.
- [11] Strang, T. J. K., 'The Effect of Thermal Methods of Pest Control Museum Collections', *Biodeterioration of Cultural Property* 3, Thailand Thammasat University Press, Bangkok (1995) 334-353.
- [12] Strang, T. J. K., 'Principles of Heat Disinfestation', in *Integrated Pest Management for Collections*, eds Helen Kingsley, David Pinniger, Amber Xavier-Rowe and Peter Winsor, James and James, London (2001) 114-129.
- [13] Brokerhof, A. W., "Solarization: A Cheap But Effective Method to Disinfest Museum Objects", in ICOM Committee for Conservation 13th Triennial Meeting, Rio de Janeiro, 22-27 September 2002: Preprints, ed. R. Vontobel, James and James, London (2002) Vol. I 15-20.
- [14] Brokerhof, A. W., 'The Solar Tent – Cheap and effective Pest Control in Museums', in *Bulletin – Australian Institute for the Conservation of Cultural Material*, 28 (2003) 93-97.
- [15] Baskin, B., 'Solar Bagging: Putting Sunlight to Work to Eliminate Insect Infestations in Mere Hours', in *WAAC Newsletter*, 23 (2) (2001) 20-21.

- [16] Ackery, P. R., Ready P. D., Doyle, A. M., Pinniger, D. B. and Testa, J. M., 'Effects of High Temperature Pest Eradication on DNA in Entomological Collections', *Studies in Conservation: The Journal of the International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works* **49** (1) (2004) 35-36.
- [17] Pinniger, D., 'Saving Our Treasures – Controlling Museum Pest with Temperatures Extremes', in *The Royal Society of Chemistry*, **14** (2003) 10-11.
- [18] Michalski, S., 'Double the Life for Each Five-Degree Drop, More than Double the Life for Each Halving of Relative Humidity', in *ICOM Committee for Conservation, 13th Triennial Meeting, Rio de Janeiro, 22-27 September 2002: Preprints*, ed. R. Vontobel, James and James, London (2002) Vol. I 66-72.
- [19] Thomson, Garry, *The Museum Environment*, 2^{sd} Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford (2002) 43-44.
- [20] Callo, Milagros Vaillant; Rodrigo, Nieve Valentín, *Principios Básicos de la Conservacion Documental y Causas de su Deterioro*, Instituto de Património Histórico España, Madrid (1996) 28-89.
- [21] Abbott, James C.; Scott, William E.; Trosset, Standey, *Proprieties of Paper: An Introduction*, 2^{sd} Ed., TAPPI PRESS (1995) 1-145.
- [22] Roberts, J. C., *The Chemistry of Paper*, RSC Paperbacks, Atlanta (1995) 1-62.
- [23] Kolar, J.; Strlič, Matija (Eds.), *Ageing and Stabilisation of Paper*, National and University Library, Ljubljana, Slovenia (2005) 4 - 47.
- [24] Ritzenthaler, Mary Lynn, *Archives & Manuscripts: Conservation, A Manual on Physical Care and Management*, Society of American Archivists, Chicago (1983) 9 - 29.
- [25] Bandeira, Ana Lúcia Leitão, *Pergaminho e Papel em Portugal – Tradição e Conservação*, CELPA & BAD, Lisboa (1995) 27-38.
- [26] Erhardt, D. E., Tumosa, C. S., 'Chemical Degradation of Cellulose in Paper over 500 Years', *Restaurator* **26** (3) (2005) 151-158.
- [27] Bégin, P. L., Kaminska, E., 'Thermal Accelerated Ageing Test Method Development', **23** (2) (2002) 89-105.
- [28] Cabrita, E. J., Casanova, C., Sequeira, S., 'Deacidification of Paper Using Dispersions of Ca(OH)₂ Nanoparticles in Isopropanol. Study of Efficiency' *Journal of Cultural Heritage* **7** (2006) 264-272.
- [29] Krainz, K., Nimmerfroh, N., Potthast, A., Rosenau, T., Suess, U., 'Residual Chromophores in Bleached Pulps – Isolation, Identification, and Studies on the Formation Mechanism', in *International Pulp Bleaching Conference, June 2-5 2008, (Québec) Canada* (2008) 145-150.
- [30] Eastop, Dinah; Tímar-Balázs, Ágnes, *Chemical Principles of Textil Conservation*, Butterworth Heinemann, Oxford (1998) 11-12, 23 - 36.
- [31] Shahani, C. J., 'Accelerated aging of paper: Can it really foretell the permanence of paper', <http://www.loc.gov/preserv/rt/age/age.html#toc> (accessed 28 March 2008)
- [32] Basta, A. H., Naim, A. F., 'Effects of Grammage and Gelatin Additive on the Durability of Paper', *Restaurator* **24** (4) (2003) 253-269.

- [33] Castellano, A. C., Missori, M., Righini, M., Selci, S., Storace, M. S., 'The Effect of Artificial Aging and Sizing on Discoloration of Paper Studied by UV-Vis-NIR Spectroscopy in Comparison to Ancient Paper', *Durability of Paper and Writing*, Ljubljana (2004) 47-49.
- [34] DeVay, James E.; Elmore, Clyde L.; Stapleton, James J., *Soil Solarization*, FAO Plant Production and Protection Paper 109, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Italy, Rome (1991) 3-5.
- [35] Albright, L. D., *Environmental Control for Animals and Plants*, The American Society of Agricultural Engineers, USA (1990) 49-80.
- [36] Elert, Kerstin; Maekana, Shins, *The use of Oxygen-Free Environments in Control of Museum Insect Pests*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles (2003) 5 - 24.
- [37] Basile, M., Lamberti, F., 'Improvement in Plastic Technology for Soil Heating', in *Soil Solarization*, FAO Plant Production and Protection Paper 109, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Italy, Rome (1991) 309-325.
- [38] TAPPI T 494 om-01, *Tensile Properties of Paper and Paperboard (Using Constant Rate of Elongation Apparatus)*.
- [39] TAPPI T 529 om-02, *Hydrogen Ion Concentration (pH) of Paper Extracts (Cold Extraction Method)*.
- [40] Lin, S. Y., Dence, C. W. (eds.), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, New York (1993) 274-286.

Anexos



(1)



(2)

Anexos 1 e 2 – (1) Paleta de polipropileno. (2) Camada de cartão em cima da paleta de polipropileno.



(3)



(4)

Anexos 3 e 4 – (3) Estrutura de PVC assente na paleta, camada de cartão e lençol de PE preto. (4) Revestimento da estrutura com o lençol preto de PE.



(5)



(6)

Anexos 5 e 6 – (5) Câmara da estufa de desinfestação. (6) Caixa de cartão cheia de jornal.



(7)



(8)

Anexos 7 e 8 – (7) Termohigrómetro com registo de dados no interior de uma das caixas cheias de jornal.
(8) Termohigrómetro colocado no exterior da estufa de desinfestação-

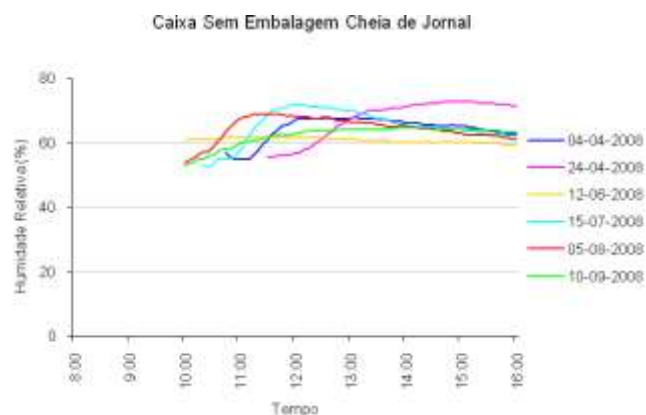


(9)

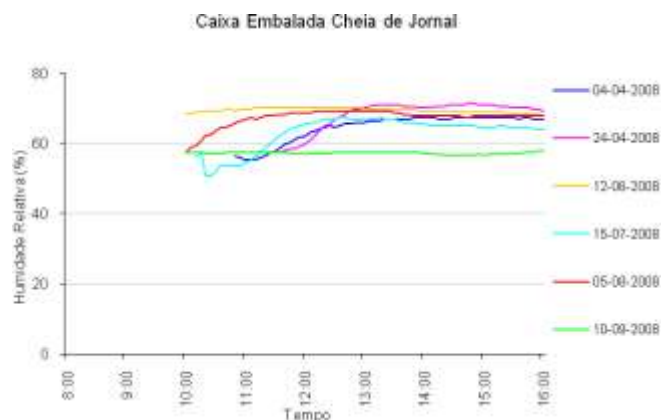


(10)

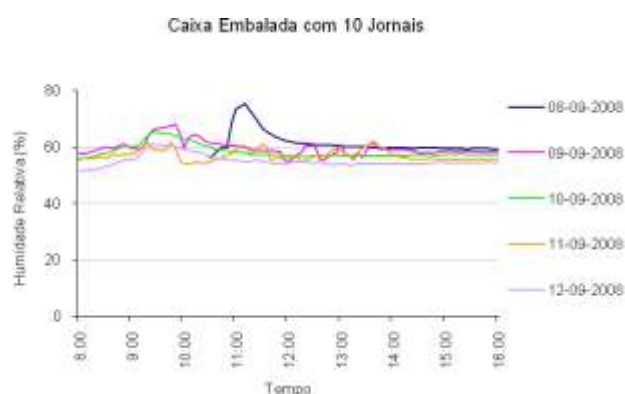
Anexos 9 e 10 – (9) Vista do interior da estufa. (10) Vista de frente da estufa de desinfestação completamente montada.



Anexo 11 – Valores de humidade relativa (%) do interior da caixa cheia de jornal sem embalagem, registados no termohigrómetro.

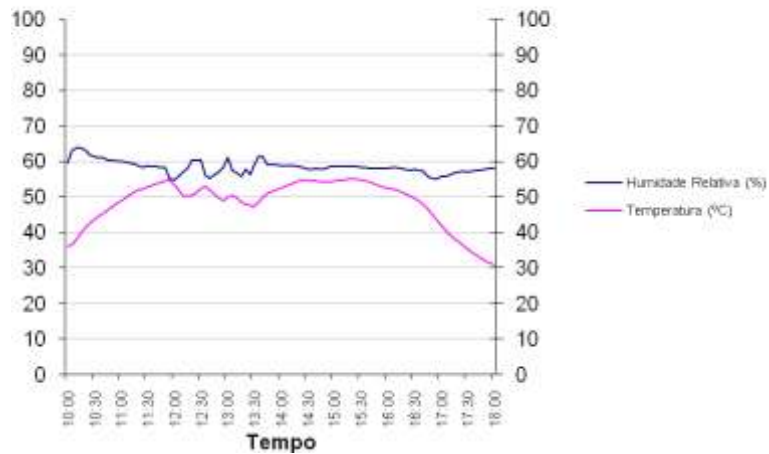


Anexo 12 – Valores de humidade relativa (%) do interior da caixa cheia de jornal embalada, registados no termohigrómetro.



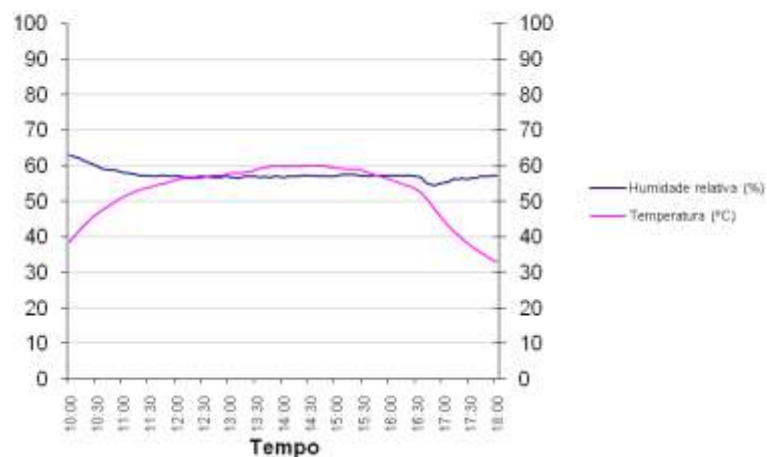
Anexo 13 – Valores de humidade relativa (%) do interior da caixa contendo 10 jornais embalada, registados no termohigrómetro.

09/09/08 - Caixa com 10 Jornais Embalada

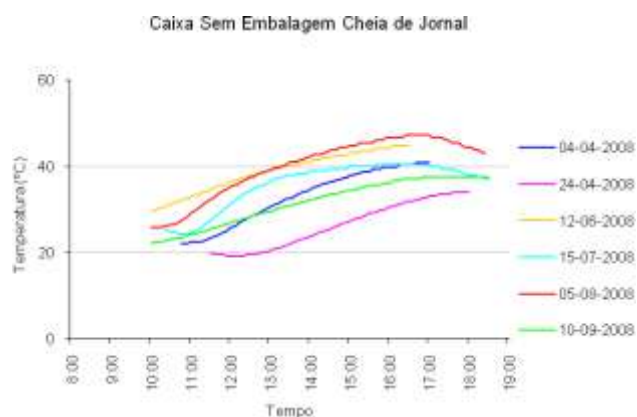


Anexo 14 – Valores da temperatura e da humidade relativa no interior da caixa com 10 jornais embalada, obtidos durante o tratamento da estufa de desinfestação do dia 9 de setembro, registados no termohigrómetro.

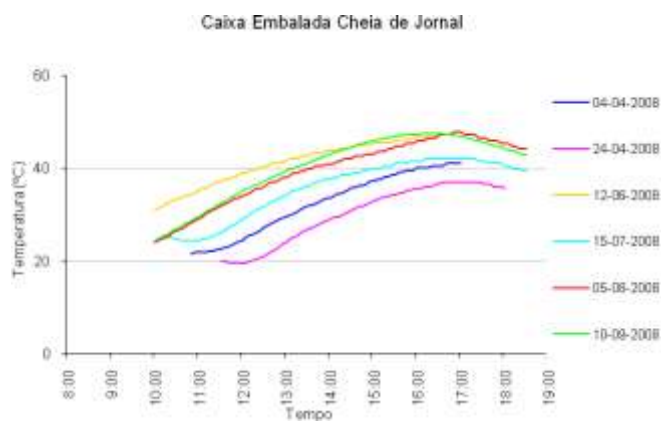
10/09/08 - Caixa com 10 Jornais Embalada



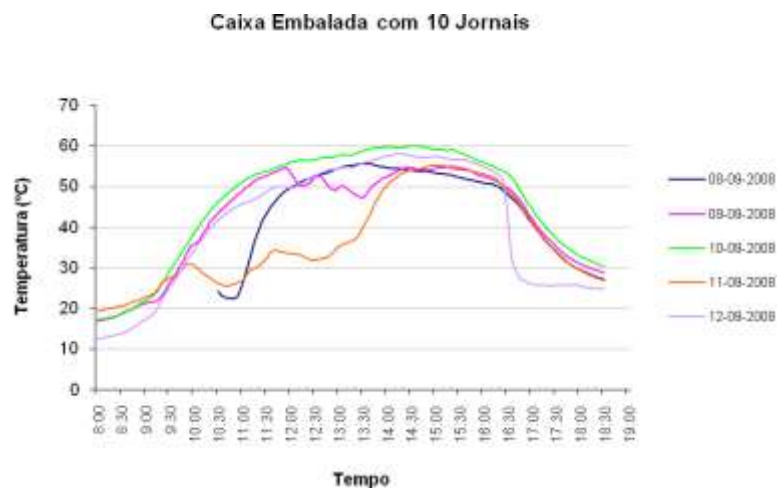
Anexo 15 - Valores da temperatura e da humidade relativa no interior da caixa com 10 jornais embalada, obtidos durante o tratamento da estufa de desinfestação do dia 10 de setembro, registados no termohigrómetro.



Anexo 16 – Flutuações da temperatura no interior da caixa cheia de jornal colocada no interior da estufa de desinfestação, em diferentes dias do tratamento.



Anexo 17 – Flutuações da temperatura no interior da caixa cheia de jornal embalada colocada no interior da estufa de desinfestação, em diferentes dias do tratamento.



Anexo 18 – Flutuações da temperatura no interior da caixa embalada contendo 10 jornais colocada no interior da estufa de desinfestação, em diferentes dias do tratamento.



Anexo 19 – Amostras de todos os papéis em estudo no interior e no exterior de uma embalagem antes de serem submetidas ao tratamento de simulação.



Anexos 20 – Amostras em estudo no interior da estufa de laboratório.



(21)



(22)

Anexos 21 e 22 – (21) Caixa contendo uma amostra de papel offset. (22) Medição do peso numa das caixas contendo uma amostra de um dos papéis em estudo.